

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Redução fotocatalítica de Cr(VI) em solução aquosa usando um fotoreator tubular empacotado com monólitos de acetato de celulose revestidos com TiO₂-P25

ANA CASEIRO

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

realizada em

**Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and
Materials (LSRE-LCM)**



Orientador na FEUP: **Doutor Vítor J. P. Vilar**

Co-orientadores: **Doutora Raquel O. Cristóvão, Mestra Belisa A. Marinho**

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à instituição que me acolheu ao longo destes cinco anos, a FEUP, e às pessoas sem as quais a realização deste trabalho não teria sido possível:

Ao Doutor Vítor Vilar, pela orientação, incentivo, suporte, apoio e compreensão. Será sempre uma referência para mim enquanto pessoa e professor. Às minhas co-orientadoras, Doutora Raquel Cristóvão e Mestra Belisa Marinho, pela orientação sempre presente, pela disponibilidade para esclarecer todas as dúvidas, pelo incentivo e persistência.

Aos meus colegas do LSRE, que me acompanharam ao longo dos três meses de trabalho e me ajudaram sempre que precisei. Aos meus amigos que realizaram a tese de mestrado no mesmo laboratório que eu e sempre me apoiaram.

De seguida, gostaria de agradecer a todos aqueles que me apoiaram num campo mais pessoal na realização deste trabalho e sem os quais também não teria sido possível finalizar a escrita desta tese:

Aos meus pais, que sempre foram um apoio incondicional em todos os momentos, um pilar para mim, acreditando sempre que iria conseguir. Ao resto da minha família por terem sempre acompanhado o meu trabalho.

Aos meus amigos, os que me acompanharam ao longo de 5 anos, uma mão cheia de anos de muita amizade e companheirismo, aos amigos de longa data que mesmo com rumo de vidas diferentes estiveram sempre lá para mim e aos que conheci na melhor fase da minha vida, que mesmo do outro lado do oceano sempre me apoiaram e deram força para continuar. Muito obrigado.

Este trabalho foi financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

Resumo

A principal desvantagem dos processos de oxidação avançada (POA's) é a utilização de quantidades massivas de nanopartículas dispersas, difíceis de recuperar após o tratamento de água e potencialmente prejudiciais para os seres humanos devido ao seu tamanho muito pequeno. A estabilização das nanopartículas em um suporte inerte adequado é uma boa estratégia para ultrapassar tais limitações. No presente trabalho, a fotoredução de Cr(VI) a Cr(III), usando ácido tartárico como agente sacrificante, foi realizada num fotoreator tubular empacotado com estruturas monolíticas de acetato de celulose (MAC), revestidas com filmes finos de TiO₂-P25 através de um método de revestimento por imersão simples (*dip-coating*) e irradiado por luz solar simulada.

Primeiramente, foi analisado o efeito da quantidade de TiO₂ na fotoredução do Cr(VI). Nas condições ótimas, o fotoreator contém 0,15 g de TiO₂ por litro de líquido no interior do reator. A geometria do suporte permite uma elevada razão da área superficial-volume, proporcionando uma superfície iluminada de catalisador por unidade de volume no interior do reator de 212 m² m⁻³. Em seguida, foi estudado a influência de diferentes condições operacionais na redução do Cr(VI), tais como, concentração de ácido tartárico, pH da solução e concentração de oxigênio dissolvido. Os resultados indicam conversões de 0,09 mmol_{Cr(VI)} m⁻³ volume iluminado s⁻¹ e uma eficiência fotônica de 1,98% durante a redução de 0,02 mM de Cr(VI) com 40 mg de TiO₂-P25 e 1,2 mM de ácido tartárico a pH 3,0 e 25 °C. Além disso, o catalisador foi reutilizado durante 5 ciclos consecutivos com praticamente nenhuma diminuição da eficiência durante os 3 primeiros ciclos, alcançando quase 100% de remoção de Cr(VI) após 90 min.

Palavras Chave:

Fotocatálise Heterogénea/ Redução de Cr(VI)/ Estruturas Monolíticas de Acetato de Celulose/ TiO₂-P25

Abstract

The major drawback of TiO₂ based advanced oxidation processes (AOPs) is the use of massive amounts of dispersed nanoparticles that are hard to recover after the water treatment and potentially harmful for humans due to their very small size. The stabilization of the nanoparticles in an adequate inert support is a good strategy to overcome such limitations. In the present work, the photoreduction of Cr(VI) to Cr(III), using tartaric acid as a hole scavenger, was performed in a tubular photoreactor packed with cellulose acetate monolithic (CAM) structures coated with TiO₂-P25 thin films by a simple dip coating method and irradiated by simulated solar light.

Firstly, the effect of TiO₂ amount on the Cr(VI) photoreduction was analysed. At the optimal condition, the photoreactor provides 0.15 g of TiO₂ per liter of liquid inside the reactor. The support geometry allowed a high surface-area-to-volume ratio, offering an illuminated catalyst surface area per unit of volume inside the reactor of 212 m² m⁻³. Following, operating conditions, such as tartaric acid concentration, pH value and dissolved oxygen concentration were analysed. Results indicate conversions of 0.09 mmol_{Cr(VI)} m⁻³_{illuminated volume} s⁻¹ and a photonic efficiency of 1.98 % during the reduction of 0.02 mM of Cr(VI) with 40 mg of supported TiO₂-P25 and 1.2 mM of tartaric acid at pH 3.0 and 25 °C. Furthermore, the catalytic bed was reused for 5 consecutive cycles with almost no efficiency decrease during the 3 first cycles, achieving near 100% Cr(VI) removal after 90 min.

Key words:

Heterogeneous Photocatalysis/ Cr(VI) Reduction/
Cellulose Acetate Monolithic Structures/ TiO₂-P25

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1	Introdução.....	7
1.1	Enquadramento	7
1.2	Objetivos	9
1.3	Organização da Dissertação	9
2	Contexto e Estado da Arte	11
2.1	Problemática do Crómio	11
2.2	Métodos tradicionais de tratamento de água contendo Cr(VI)	11
2.3	Processos de Oxidação Avançada	12
2.3.1	Fotocatálise Heterogénea	13
2.3.2	Imobilização do Fotocatalisador.....	15
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Reagentes	17
3.2	Determinação Analítica	17
3.3	Imobilização do Fotocatalisador	18
3.4	Fotoreator.....	19
3.5	Procedimento Experimental	20
4	Resultados e Discussão.....	23
4.1	Caracterização das estruturas monolíticas de acetato celulose	23
4.2	Influência da massa de fotocatalisador	25
4.3	Influência da concentração do agente sacrificante	28
4.4	Influência do pH da solução.....	31
4.5	Influência da concentração de oxigénio dissolvido.....	34
4.6	Influência da razão volume iluminado/volume total	36
4.7	Reuso do fotocatalisador	38
5	Conclusão.....	45

Lista de figuras

Figura 1 - Legislação em vigor para a qualidade de águas para consumo humano [3].....	8
Figura 2 - Representação esquemática da fotocatalise heterogénea.	13
Figura 3 - Potencial redox das espécies de crómio comparados com os potenciais do TiO ₂	14
Figura 4 - Estrutura MAC com TiO ₂ -P25 imobilizado.	18
Figura 5 - (a) Representação esquemática do sistema fotocatalítico. (1) Suntest, (2) CPC, (3) Reservatório, (4) Agitador magnético, (5) Bomba peristáltica, (6) Medidor de pH e temperatura, (7) Medidor OD, (8) Banho termostático, adaptado de Marinho et al.; (b) Sistema fotocatalítico; (c) Reator tubular empacotado com as estruturas MAC-TiO ₂	20
Figura 6 - (a) e (b) imagem MEV da estrutura MAC-TiO ₂ antes do uso na redução fotocatalítica de Cr(VI) ([Cr(VI)] ₀ = 0,02 mM); (c) e (d) gráfico EDS da estrutura MAC sem e com TiO ₂ , respetivamente, antes do uso na redução fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) ([Cr(VI)] ₀ = 0,02 mM).	24
Figura 7 - (a) imagem MEV e (b) gráfico EDS da estrutura MAC-TiO ₂ após uso na redução fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) ([Cr(VI)] ₀ = 0,02 mM).	24
Figura 8 - (a) Imagem MEV e (b) gráfico EDS da estrutura MAC-TiO ₂ após utilização em 5 ciclos de redução fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) ([Cr(VI)] ₀ = 0,02 mM).	25
Figura 9 - Influência da massa de TiO ₂ na redução fotocatalítica de Cr(VI) ([Cr(VI)] ₀ = 0,02 mM) num sistema TiO ₂ /UVA-Vis/ácido tartárico a pH = 3,0 e temperatura de 25 °C. [ácido tartárico] = 1,2 mM. Massa total de TiO ₂ : (♦) 30 mg, (★) 40 mg, (▲) 50 mg, (●) 60 mg.	26
Figura 10 - Esquema do sistema com iluminação frontal (a) e iluminação posterior (b), onde H é a espessura do filme fino de TiO ₂ -P25.	27
Figura 11 - Influência da concentração de ácido tartárico na redução fotocatalítica de Cr(VI) ([Cr(VI)] ₀ = 0,02 mM) num sistema TiO ₂ /UVA-Vis/ácido tartárico a pH = 3,0 e 25 °C num fotoreator tubular. [Ácido tartárico] = (♦) 0,3 mM, (★) 0,6 mM, (▲) 1,2 mM, (●) 1,8 mM, (■) 2,3 mM; massa de TiO ₂ = 40 mg.	30
Figura 12 - Gráfico da especiação do crómio hexavalente em função do pH da solução ([Cr(VI)] _T = 0,02 mM; T = 25°C; Força iónica = 0,03 mM).	32

Figura 13 - Influência do pH da solução na redução fotocatalítica de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) pelo sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a um temperatura de 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; pH = (▼) 3,0, (■) 4,0 (●) 5,0, (▲) 6,0.33

Figura 14 - Influência da concentração de oxigênio dissolvido na redução fotocatalítica de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) pelo sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a um temperatura de 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25 ; decaimento de Cr(VI): (■) = com borbulhamento de N₂, (●) = com borbulhamento de ar, (▲) sem borbulhamento. Concentração de oxigênio dissolvido: (□) com borbulhamento de N₂, (○) com borbulhamento de ar.35

Figura 15 - Influência da razão volume iluminado/volume total na redução fotocatalítica de Cr(VI) utilizando um sistema TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a um pH = 3,0 e uma temperatura de 25 °C; [Cr(VI)]₀ = 0,02 mM; ; [ácido tartárico] = 1,2 mM; massa de TiO₂ = 40 mg; Razão volume irradiado/volume total = (■) 0,544, (●) 0,272, (▲) 0,181.....36

Figura 16 - Redução de Cr(VI) em função da energia acumulada utilizando um sistema TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a um pH =3,0 e uma temperatura de 25 °C; [Cr(VI)]₀ = 0,02 mM; [ácido tartárico] = 1,2 mM; massa de TiO₂ = 40 mg; Razão volume irradiado/volume total: (■) 0,544, (●) 0,272, (▲) 0,181.37

Figura 17 - Influência do reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e T= 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; número de ciclos= (■) 1, (●) 2, (▲) 3, (▼) 4, (◄) 5.39

Figura 18 - Influência da lavagem com solução ácida entre reutilizações no estudo do reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e T= 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; número de ciclos = (■) 1, (●) 2.....41

Figura 19 - Influência do caudal de recirculação no reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e T= 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; número de ciclos (caudal 1245 mL min⁻¹) = (■) 1, (●) 2, (▲) 3, (▼) 4, (◄) 5. Número de ciclos (caudal 800 mL min⁻¹) = (▲) 1.....42

Figura 20 - Influência da lavagem do monólito antes de utilizar no estudo do reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e T= 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; (■) 1, (●) 2. Número de ciclos (sem lavagem prévia)= (▲) 1, (▼) 2.43

Lista de tabelas

Tabela 1 - Sistemas de Processos de Oxidação Avançados, adaptado de Huang et al. [12]. ...	12
Tabela 2 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) obtidas para as experiências de redução de Cr(VI) com diferentes massas de fotocatalisador.	28
Tabela 3 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) nas experiências de redução de Cr(VI) para diferentes concentrações de agente sacrificante.....	31
Tabela 5 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) nas experiências de redução de Cr(VI) para os diferentes valores de pH.....	34
Tabela 6 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) nas experiências de redução de Cr (VI) com presença ou ausência de oxigênio dissolvido.	35
Tabela 7 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) nas experiências de redução de Cr(VI) para as diferentes razões volume irradiado vs volume total.....	38
Tabela 8 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) nas experiências de redução de Cr (VI) para os vários reusos.....	40

Notação e Glossário

D	Diâmetro do fotoreator	m
d_{ca}	Diâmetro do canal	mm
E	Energia de um fóton com comprimento de onda igual a 350 nm	J
e_{ca}	Espessura da parede do canal	mm
F_0	Fluxo fotônico	Einstein s ⁻¹
H	Espessura do filme fino de TiO ₂	nm
k	Constante cinética de pseudo-primeira ordem	min ⁻¹
N_A	Número de Avogadro	mol ⁻¹
pf	Fluxo fotônico	J s ⁻¹
$Q_{UV,n}$	Quantidade de energia acumulada por unidade de volume correspondente à amostra n	kJ L ⁻¹
$Q_{UV,n-1}$	Quantidade de energia acumulada por unidade de volume correspondente à amostra $n-1$	kJ L ⁻¹
r_0	Velocidade inicial da reação	mmol L ⁻¹ min ⁻¹
R^2	Coefficiente regressão linear	-
Re	Número de Reynolds	-
S_r^2	Somatório dos quadrados dos resíduos	(mM) ²
T	Temperatura	°C
t_n	Tempo correspondente à Amostra n	s
t_{n-1}	Tempo correspondente à amostra $n-1$	s
v	Velocidade do fluido dentro do fotoreator	m s ⁻¹
V_i	Volume irradiado	L
V_t	Volume total	L

Letras gregas

ξ	Eficiência fotônica	%
τ	Tempo de retenção	min
μ	Viscosidade da água	g cm ⁻¹ s ⁻¹
λ	Comprimento de onda	nm
ρ	Massa volúmica da água	g mL ⁻¹
Δt_n	Intervalo de tempo correspondente à amostra n	s

Lista de Siglas

BC	Banda Condução
BV	Banda Valência
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CPC	Coletor Parabólico Composto
e ⁻	Elétrão
EDS	Espectroscopia Dispersiva Raio-X
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
h ⁺	Lacuna
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LCM	Laboratory of Catalysis and Materials
LSRE	Laboratory of Separation and Reaction Engineering
MAC	Monólito de Acetato de Celulose
MEV	Microscópio Eletrónico de Varredura
OMS	Organização Mundial de Saúde
POA's	Processos Oxidativos Avançados

PZC
UV
Vis
VLE

Ponto de Carga Zero
Ultravioleta
Visível
Valor Limite de Emissão

1 Introdução

Este documento foi elaborado no âmbito da unidade curricular de Dissertação lecionada no quinto ano do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no laboratório associado LSRE-LCM (Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials).

1.1 Enquadramento

Um dos grandes problemas dos séculos XX e XXI está relacionado com a contaminação dos recursos hídricos, como lagos, rios e oceanos. Esta contaminação é crescente devido ao aumento populacional e a expansão das atividades industriais, que acabam por gerar uma maior quantidade de efluentes, degradando, consequentemente, a qualidade do meio ambiente. Dentre as diversas classes de contaminantes, prende-se atenção com os metais pesados e em especial com as espécies de Crómio. Em solução aquosa, o crómio pode existir em duas principais formas: hexavalente e trivalente. A primeira é mais tóxica e móvel, enquanto a segunda é menos móvel e apresenta menor toxicidade, assim, a redução de uma forma à outra é uma das alternativas para o tratamento de águas contaminadas com Cr(VI).

O crómio hexavalente é um contaminante comumente encontrado nos efluentes provenientes de biocidas e preservativos, produção de arames, indústrias de plástico, de extração de minério, companhias de eletricidade, produção de lâmpadas elétricas, indústrias de couro, galvanoplastias, processamento de metais e indústrias de tinturaria [1, 2]. Segundo a legislação em vigor, Decreto - Lei n.º 236/98 do Ministério do Ambiente, o valor limite de emissão (VLE) para o crómio total na descarga de águas residuais é de 2,0 mg L⁻¹, enquanto o limite relativo ao crómio hexavalente é de apenas 0,1 mg L⁻¹. Por outro lado, como pode ser observado na Figura 1, os valores paramétricos para a água destinada ao consumo humano fornecida por redes de distribuição, fontanários não ligados à rede de distribuição, pontos de entrega, camiões ou navios-cisterna, reservatórios não ligados à rede de distribuição, utilizada numa empresa da indústria alimentar ou à venda em garrafas ou outros recipientes, referem um valor limite relativos à presença de crómio de 50 µg L⁻¹ (Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto) [3]. Sendo também este o valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) [4, 5].

Parâmetros	Expressão dos resultados	A1		A2		A3	
		VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
pH, 25°C	Escala de Sorensen	6,5-8,5	–	5,5-9,0	–	5,5-9,0	–
Cor (após filtração simples)	mg/l, escala Pt-Co	10	(O) 20	50	(O) 100	50	(O) 200
Sólidos suspensos totais	mg/l	25	–	–	–	–	–
Temperatura	°C	22	(O) 25	22	(O) 25	22	(O) 25
Condutividade	µS/cm, 20°C	1 000	–	1 000	–	1 000	–
Cheiro	Factor de diluição, a 25°C	3	–	10	–	20	–
Nitratos (*)	mg/l NO ₃	25	(O) 50	–	(O) 50	–	(O) 50
Fluoretos (1)	mg/l F	0,7-1,0	1,5	0,7-1,7	–	0,7-1,7	–
Cloro orgânico total extraível	mg/l Cl	–	–	–	–	–	–
Ferro dissolvido (*)	mg/l Fe	0,1	0,3	1,0	2,0	1,0	–
Manganês (*)	mg/l Mn	0,05	–	0,10	–	1,00	–
Cobre	mg/l Cu	0,02	(O) 0,05	0,05	–	1,00	–
Zinco	mg/l Zn	0,5	3,0	1,0	5,0	1,0	5,0
Boro	mg/l B	1,0	–	1,0	–	1,0	–
Berílio	mg/l Be	–	–	–	–	–	–
Cobalto	mg/l Co	–	–	–	–	–	–
Níquel	mg/l Ni	–	–	–	–	–	–
Vanádio	mg/l V	–	–	–	–	–	–
Arsénio	mg/l As	0,01	0,05	–	0,05	0,05	0,10
Cádmio	mg/l Cd	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005
Crômio total	mg/l Cr	–	0,05	–	0,05	–	0,05

Figura 1 - Legislação em vigor para a qualidade de águas para consumo humano [3].

Em geral, os processos tradicionais para o tratamento de efluentes contaminados com crômio, como adsorção, permuta iônica, redução química e eletroquímica e osmose inversa, apresentam eficiências limitadas e elevados custos na redução de concentrações vestigiais de Cr(VI) e podem implicar a adição de reagentes químicos nocivos para o meio ambiente. Por esse motivo, surge a necessidade de investigar novas tecnologias, mais eficientes e económicas, para a redução de crômio (VI).

Um dos métodos mais investigados ultimamente são os processos de oxidação avançados (POA's), que se baseiam na geração de radicais hidroxilo (OH•). Os POA's tornam-se ainda mais interessantes quando ativados por luz solar, visto que esta é uma fonte de energia económica e renovável. Da mesma forma, a fotocatalise heterogénea com o uso de semicondutores tem atraído muita atenção, devido à sua elevada eficiência na eliminação de compostos recalcitrantes. Atualmente, vários semicondutores têm sido estudados como fotocatalisadores, sendo o dióxido de titânio (TiO₂) o mais utilizado, principalmente, devido às suas propriedades eletrónicas, óticas, estabilidade química, baixa toxicidade e baixo custo associado [6].

Na fotocatalise heterogénea, na presença de radiação UV, quando há a absorção de fotões com energia igual ou superior à do gradiente energético do semicondutor, geram-se pares eletrão/lacuna. Esses eletrões disponíveis na banda de condução são capazes de reduzir o Cr(VI) a Cr(III). Entretanto, na presença de água na superfície do semicondutor, ocorrem nas lacunas as reações de oxidação que dão origem aos radicais hidroxilo. Devido à presença dos radicais hidroxilo, a redução fotocatalítica de crômio hexavalente é lenta na ausência de um

agente sacrificante. Este agente sacrificante atua como capturador das espécies oxidantes (radicais hidroxilo), evitando a reoxidação do crômio trivalente a hexavalente. A ação do agente sacrificante é bastante influenciada pela natureza do agente orgânico sacrificante utilizado: por exemplo álcoois e aldeídos, normalmente não efetuam o papel desejado; por outro lado, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular facilmente adsorvidos na superfície do TiO₂, como ácido oxálico, cítrico e tartárico são bons agentes sacrificantes, viabilizando uma rápida redução do Cr(VI) [6].

1.2 Objetivos

Com este trabalho pretendeu-se otimizar os parâmetros mais significativos da reação de redução de crômio hexavalente a crômio trivalente por fotocatalise heterogênea usando o semicondutor TiO₂-P25 e radiação solar simulada. Para tal, verificou-se a influência da massa do catalisador, da concentração do agente sacrificante (ácido tartárico), do pH da solução, da presença/ausência de oxigênio dissolvido, razão volume iluminado/volume total, e a possibilidade de reutilização do semicondutor imobilizado. A possibilidade de reutilização do dióxido de titânio através da sua imobilização em monólitos de acetato de celulose e as vantagens estruturais do próprio suporte, tais como a elevada área superficial e transmissibilidade à radiação UV, foram os pontos principais que levaram ao desenvolvimento desta dissertação.

1.3 Organização da Dissertação

Este documento encontra-se dividido em cinco capítulos. Um primeiro capítulo de introdução, onde é apresentado um breve enquadramento do tema em estudo, assim como a motivação e os objetivos que levaram ao seu desenvolvimento. O segundo capítulo apresenta o estado da arte, onde é descrita a problemática da presença de crômio hexavalente em efluentes e um resumo das técnicas tradicionais utilizadas no seu tratamento. De seguida, introduzem-se os processos de oxidação avançados, dando ênfase às vantagens do método utilizado neste trabalho. O terceiro capítulo, materiais e métodos, descreve todo o trabalho experimental realizado. São abordados os reagentes e equipamentos utilizados, assim como o procedimento experimental dos ensaios realizados. O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos nas várias etapas do trabalho e a discussão dos mesmos. Dentre eles os resultados da otimização da massa de fotocatalisador, da concentração do agente sacrificante, do pH, da presença de oxigênio dissolvido, da razão volume iluminado/volume total e a viabilidade da

reutilização do semicondutor. Por fim, no quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Problemática do Crômio

O Crômio é um metal de transição comumente presente em águas contaminadas. Para além da sua ocorrência natural ou em conjunto com outros elementos, é ampla a utilização deste metal no setor industrial, nomeadamente em processos metalúrgicos, chapeamento, produção de pigmentos e curtimento de couros, fabricação de ligas metálicas e também como pigmentos para fotografia [2, 7], constituindo, desta forma, uma importante fonte de poluição do meio ambiente.

O crômio existe essencialmente em três formas, Cr(0), Cr(III) e Cr(VI), mas em maior quantidade nos estados de oxidação hexavalente e trivalente. Contudo, este elemento pode mudar a sua forma dependendo das condições a que for sujeito. O crômio hexavalente é conhecido por ser aproximadamente cem vezes mais tóxico que o crômio trivalente, por ser cancerígeno, por causar dermatite alérgica, úlceras na pele e até perfurações do septo nasal. Entretanto, o crômio trivalente, por estar relacionado com o metabolismo da glicose, do colesterol e de ácidos gordos, é um metal essencial, em pequena quantidade, para a saúde humana, estando presente em alguns alimentos como frutas, legumes e carnes [2]. Sabe-se, também, que o Cr(III) apresenta menor mobilidade que o Cr(VI), podendo precipitar facilmente em pH alcalino.

2.2 Métodos tradicionais de tratamento de água contendo Cr(VI)

Dependendo do tipo de poluente presente nos efluentes, os processos de tratamento podem ser físicos, químicos, biológicos ou uma ainda combinação destes. Por exemplo, dentre os processos físicos destacam-se as técnicas de filtração, adsorção, osmose inversa e centrifugação, caracterizadas por não degradarem os contaminantes, mas apenas promover uma transferência de fase. Por outro lado, os processos de precipitação e coagulação são uma combinação entre os processos físicos e químicos. Embora estes processos sejam utilizados para uma ampla quantidade de poluentes, apresentam várias desvantagens: (i) o contaminante não ser totalmente eliminado; (ii) em alguns casos, é necessário um pós-tratamento; (iii) durante o tratamento pode ser gerado subprodutos não desejados [8].

Especificamente para a remoção de crômio, comumente empregam-se os processos químicos, eletroquímicos e biológicos. Dentre métodos químicos, utilizam-se, principalmente, compostos de enxofre (bissulfito, sulfito ou tiosulfato de sódio) e de ferro II em meio ácido para proceder à redução de Cr(VI) a Cr(III). Nos métodos eletroquímicos, destacam-se a

eletrocoagulação (elétrodos de ferro e alumínio), eletrodissolução de ferro a baixos valores de pH, e a utilização de outros elétrodos (carbono, grafite, polímeros condutores e cobre). Por fim, os métodos biológicos baseiam-se na atividade metabólica de bactérias e fungos, aeróbios e anaeróbios, capazes de reduzir as espécies de Cr(VI). Esta técnica é utilizada, essencialmente, pelo baixo custo, contudo tem a grande desvantagem de não tratar concentrações elevadas de contaminante [9, 10].

Dentro deste contexto, os processos de oxidação avançada têm vindo a surgir como alternativa aos processos tradicionais, visto que estes últimos apresentam eficiências limitadas e elevados custos na redução de concentrações vestigiais de Cr(VI) (excluindo os processos biológicos) e podem implicar a adição de reagentes químicos nocivos para o meio ambiente.

2.3 Processos de Oxidação Avançada

Os processos de oxidação avançada (POA's) têm sido amplamente investigados e aplicados na descontaminação de efluentes durante as últimas décadas. Estes processos são adequados para degradar contaminantes orgânicos dissolvidos, como hidrocarbonetos halogenados, compostos aromáticos, detergentes pesticidas, nitrofenóis, bem como para oxidar/reduzir contaminantes inorgânicos [10]. Os POA's são por definição processos onde há a formação de espécies oxidantes, como o radical hidroxilo, capaz de mineralizar contaminantes orgânicos a CO₂, H₂O e iões inorgânicos. Estes processos são também considerados não seletivos, uma vez que conseguem degradar praticamente todas as classes de compostos, tanto em fase aquosa, como fase gasosa ou mesmo adsorvidos numa matriz sólida. Estes são também conhecidos por apresentar constantes cinéticas elevadas, degradando a maior parte dos compostos em, aproximadamente, 1 milhão a 1 bilião de vezes mais rápido que oxidantes convencionais [11]. Os POA's podem ser divididos em processos homogéneos e heterogéneos, irradiados e não irradiados, como é possível observar na Tabela 1 [12].

Tabela 1 - Sistemas de Processos de Oxidação Avançados, adaptado de Huang et al. [12].

Sistemas Homogéneos		Sistemas Heterogéneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de eletrões	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Fenton		
US			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV -			
Foto-Fenton			

Além disso, a fotocatalise heterogênea pode ser empregada para a eliminação de espécies inorgânicas, tais como metais, pois viabiliza a ocorrência tanto dos processos oxidativos quanto dos redutivos. Assim, para o caso do crômio, permite a redução do Cr(VI) a Cr(III).

2.3.1 Fotocatálise Heterogênea

Fujishima, no final dos anos sessenta, iniciou a sua investigação em fotoeletrolise da água, utilizando um monocristal de TiO₂ como elétronodo semiconductor, por ter uma banda de valência suficientemente positiva para oxidar a água a oxigênio, e por ser um material extremamente estável mesmo na presença de soluções aquosas de eletrólitos, marcando o início do estudo deste semiconductor. Assim, desde 1977, quando Frank e Bard examinaram, pela primeira vez, as possibilidades de utilização do TiO₂ para decompor um composto inorgânico, o cianeto, em água, há um crescente interesse em aplicações ambientais da fotocatalise com o uso de TiO₂ [13].

A Figura 2 apresenta um esquema do processo de fotocatalise heterogênea na presença de dióxido de titânio. O princípio deste processo envolve a ativação de um semiconductor na presença de radiação ultravioleta com determinado comprimento de onda. A nível energético, um semiconductor apresenta as bandas de condução (BC) e bandas de valência (BV) separadas por um *bandgap*, ou gradiente energético, de valor intermediário, não tão pequeno como o de um material condutor, nem tão elevado quanto o de um material isolante.

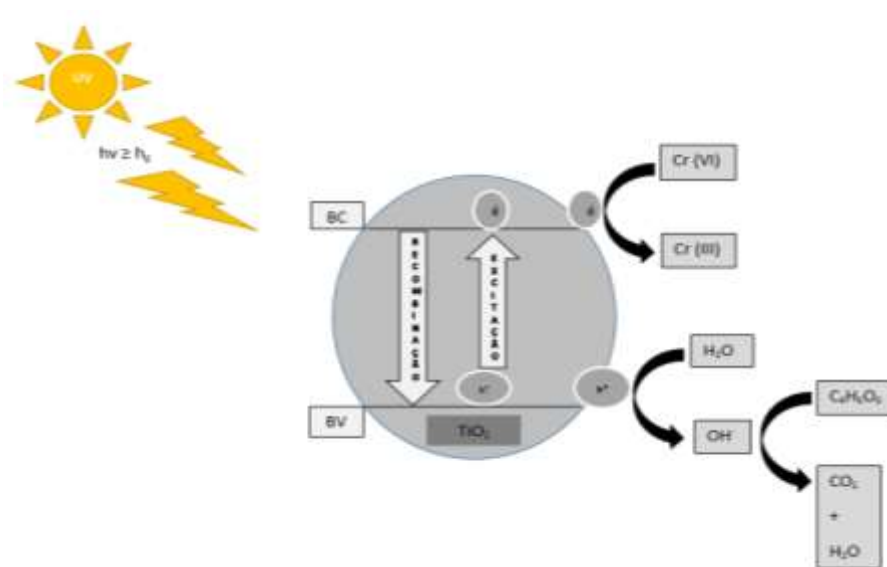


Figura 2 - Representação esquemática da fotocatalise heterogênea.

Quando os fótons da radiação incidente possuem energia superior ao *bandgap* do fotocatalisador, ocorre a excitação dos eletrões da banda de valência para a banda de condução, com a consequente formação de lacunas positivas na banda de valência (Equação 1).

Do ponto de vista termodinâmico, as espécies com potencial redox mais positivos do que o potencial da banda de condução podem ser reduzidas fotocataliticamente pelo eletrão da BC. Uma vez que o potencial das espécies de crómio hexavalente é mais positivo que o potencial da BC do TiO₂ (Figura 3), é possível ocorrer a redução de Cr(VI) a Cr(III).

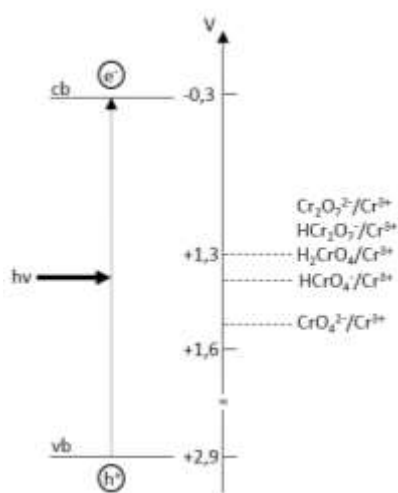


Figura 3 - Potencial redox das espécies de crómio comparados com os potenciais do TiO₂.

No entanto, as lacunas formadas na BV têm potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxilo (OH•) a partir da oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador (Equação 2). Estes radicais podem reoxidar o contaminante, sendo, assim, essencial a presença de um agente sacrificante para reagir preferencialmente com os radicais OH• [14].



2.3.2 Imobilização do Fotocatalisador

Na fotocatalise heterogênea, o catalisador pode ser utilizado em suspensão ou imobilizado num suporte. Por exemplo, Robert et al. [15] utilizaram o catalisador TiO₂ em suspensão para a degradação de efluentes reais com contaminação de pesticidas, enquanto Kajitvichyanukul et al. [16] imobilizaram o catalisador TiO₂ em placas de vidro para a redução de crômio hexavalente. Entretanto, a utilização de um catalisador imobilizado é uma solução interessante para o tratamento de efluentes, evitando uma etapa posterior de filtração para remover as partículas do fotocatalisador. A imobilização, por vezes, permite a reutilização do catalisador em diferentes ciclos de tratamento [17].

A deposição do catalisador em suportes pode ser executada recorrendo a vários métodos, como por exemplo: pulverização, imersão (*dip-coating*) ou deposição física ou química por vapor. O método de *dip-coating* foi desenvolvido por Jenaer Glaswerk Schott & Gen. em 1939 [18]. É uma técnica bastante simples e eficaz, que consiste em imergir o suporte na suspensão de catalisador por um determinado tempo e a uma velocidade constante [18]. Este método é normalmente utilizado para preparar camadas finas de TiO₂ em superfícies inertes. Diversos materiais como vidro e fibra de vidro, telhas de cerâmica, aço inoxidável, etc., podem ser utilizados como suporte [19, 20]. As estruturas monolíticas de acetato de celulose de paredes finas (MAC) são uma alternativa promissora, pois apresentam diversas vantagens como a sua leveza, a facilidade em moldar, transparência aos raios UV e baixo custo [21]. Devido à sua configuração, estas estruturas MAC permitem, também, obter uma maior área superficial por volume irradiado no interior do reator, conduzindo a uma eficiente exposição do catalisador à radiação e uma elevada área de contato entre o catalisador e a solução a tratar.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes

Uma solução padrão de Crômio (VI) com a concentração de 1500 mg L⁻¹ foi preparada dissolvendo uma determinada massa de sal de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) (Merck, 99,9% de pureza) em água destilada. Uma solução de 1,5-Difenilcarbazina (Merck, 98% de pureza) com a concentração de 400 mg L⁻¹ foi utilizada como reagente colorimétrico para determinar a concentração de Cr(VI). Dióxido de titânio Degussa P25 fornecido pela Evonik® (80% anatase e 20% rutilo) foi utilizado em uma suspensão de 4% (m/v), não sendo sujeito a qualquer modificação. Por cada 100 mL de suspensão de TiO₂ adicionou-se 5 gotas de surfactante triton (Merck). Ácido sulfúrico (Pronalab, 96%, 1,84 g cm⁻³) e hidróxido de sódio (Merck) foram utilizados para ajustar o pH das diferentes soluções de Cr(VI). O ácido tartárico (Fisher Chemical, pureza de 100%) foi utilizado como agente sacrificante.

3.2 Determinação Analítica

A concentração de crômio total em solução aquosa foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (AAS, GBC 932 Plus) com uma chama de acetileno - óxido nitroso, usando uma largura de fenda do monocromador de 0,2 nm, uma intensidade de corrente de 6,0 mA e um comprimento de onda de 357,9 nm, obtendo-se um limite de detecção de 0,08 mg L⁻¹. A concentração de Cr(VI) em solução aquosa foi medida por espectroscopia de absorção molecular a um comprimento de onda de 540 nm, obtendo-se um limite de detecção de 2,05 µg L⁻¹. O procedimento foi baseado na formação de um complexo rosa de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida em solução ácida, caracterizado por ter um pico de absorbância a 540 nm.

A concentração de carbono orgânico dissolvido foi determinada diretamente através de um analisador de TOC-VCSN Shimadzu equipado com um amostrador automático ASI-V. A concentração de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (VWR Hitachi LaChrom ELITE, Merck-Hitach, Tóquio, Japão) equipado com uma bomba L-2130, um amostrador automático L-2200, um forno G-2300 e um detetor de arranjo de díodos (DAD-Diode Array Detector) G-2455. A coluna REZEXTM ROA (ácido orgânico H⁺ 8%, 300 x 7,8 mm) foi operada a 25 °C. O eluente foi alimentado a um caudal de 0,5 mL min⁻¹ em modo isocrático, usando ácido sulfúrico 0,005 N como fase móvel.

3.3 Imobilização do Fotocatalisador

As estruturas monolíticas de acetato de celulose (TMax CA50-9/S - C = 80 mm, $d_{ca} = 9$ mm x 9 mm, $e_{ca} = 0,1$ mm), foram revestidas com um filme fino de TiO₂-P25 por imersão numa suspensão de TiO₂-P25 (método *dip-coating*, Dip-Coater RDC 15, Bungard Elektronik GmbH & Co. KG). Várias camadas foram depositadas através da imersão dos monólitos na suspensão aquosa a uma velocidade de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$, de forma a assegurar um filme fino uniforme na superfície das estruturas. Entre cada deposição os monólitos foram secos a 50 °C durante 30 min, repetindo-se este processo até obter a massa de TiO₂-P25 pretendida.

Antes do processo de imobilização, os monólitos foram imersos em água e detergente alcalino (Derquim LM 01, Panreac Química, S.A.U.), durante 1 h, e subsequentemente lavados com água Milli-Q e secos a 50 °C durante 30 min. A suspensão aquosa de fotocatalisador (4 wt.%) foi sonicada durante 30 min a 50 kHz, a fim de melhorar a dispersão das partículas. O fotoreator tubular foi empacotado com os monólitos revestidos com TiO₂-P25 (Figura 4). Desta forma, o catalisador depositado no monólito está em contacto direto com os poluentes/reagentes em solução. Em cada experiência de redução de Cr(VI) foram inseridos dentro do reator tubular duas estruturas MAC com quantidades iguais de TiO₂ depositado.



Figura 4 - Estrutura MAC com TiO₂-P25 imobilizado.

A morfologia da superfície do filme de catalisador e a sua composição química foram caracterizadas por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) combinada com uma análise de espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS), utilizando um aparelho FEI Quanta 400 FEG ESEM / EDAX Genesis X4 H equipado com um canhão de emissão de campo Schottky (para uma resolução espacial ideal). A espectroscopia de fotoeletrões excitados por raio-X (XPS) foi realizada num equipamento Kratos AXIS Ultra HAS juntamente com um monocromador Al operado a 15 kV (90 W) em modo híbrido. Estas análises de MEV/EDS e XPS foram efetuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), Porto.

3.4 Fotoreator

As experiências fotocatalíticas foram realizadas num fotoreator tubular com 220 mL de volume reacional. A respetiva representação esquemática pode ser vista na Figura 5(a). A unidade experimental deste sistema fotocatalítico contém: (i) Simulador de radiação solar (ATLAS, modelo SUNTEST XLS +) com 1100 cm² de área de exposição, uma lâmpada de xénon com arrefecimento por ar (1700 W), um filtro solar e de infravermelho; (ii) Coletor parabólico composto (CPC) com 0,025 m² de área iluminada com refletores em alumínio anodizado polido e um tubo de borosilicato (Schott-Duran tipo 3,3, Alemanha, linha de corte a 280 nm, diâmetro interno de 46.4 mm, comprimento de 160 mm e espessura de 1,8 mm); (iii) Reservatório de vidro (capacidade de 2,0 L), com uma camisa de arrefecimento acoplado a um banho termostático refrigerado (Lab Companion, modelo RW-0525G) (referido na Figura 5 como (8)) para garantir uma temperatura constante durante toda a experiência; (iv) Agitador magnético (Velp Scientifica) para a homogeneização da solução dentro do reservatório de vidro; (v) Bomba peristáltica (Ismatec, modelo BVP-Z; caudal de trabalho entre 800 e 1245 mL min⁻¹) para recirculação da água entre o fotoreator e o reservatório; (vi) Medidor de pH e temperatura (VWR sinfonia - SB90M5); (vii) Medidor de oxigénio dissolvido (HANNA HI 98194 pH / EC / DO multiparâmetros). Todo o sistema foi interligado com tubos de teflon.

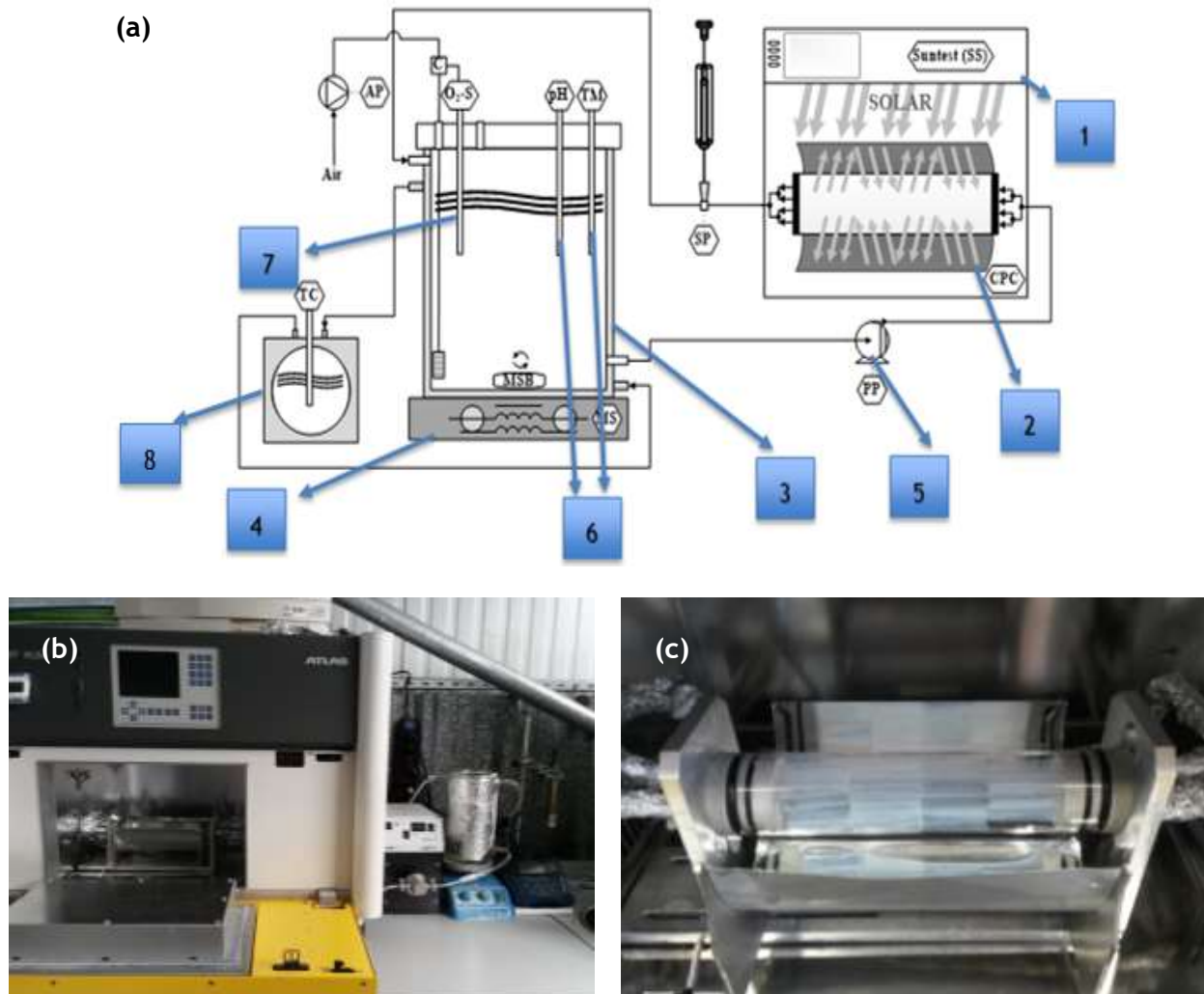


Figura 5 - (a) Representação esquemática do sistema fotocatalítico. (1) Suntest, (2) CPC, (3) Reservatório, (4) Agitador magnético, (5) Bomba peristáltica, (6) Medidor de pH e temperatura, (7) Medidor OD, (8) Banho termostático, adaptado de Marinho et al.; (b) Sistema fotocatalítico; (c) Reator tubular empacotado com as estruturas MAC- TiO_2 .

3.5 Procedimento Experimental

O volume de solução (0,5; 1,0; 1,5 L) de Cr (VI) (0,02 mM) a ser tratada foi colocado no reservatório de vidro da instalação. De seguida, foi adicionado ácido tartárico (0,3; 0,6; 1,2; 1,8; 2,3 mM) e o pH foi ajustado (3,0; 4,0; 5,0 e 6,0), mediante adição de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. Esta solução foi seguidamente bombeada para o fotoreator localizado no interior do simulador de radiação solar e homogeneizada por recirculação no sistema fechado durante 15 minutos sem irradiação. Foram tiradas amostras após adição de cada um dos reagentes antes de ligar o simulador de radiação solar (SUNTEST). O banho termostático foi ajustado para manter a temperatura da solução em 25 °C. Por fim, o SUNTEST foi ligado a

uma radiação de 500 W m⁻², equivalente a 43,9 W_{UV} m⁻², medida na gama de comprimento de onda de 280-400 nm. O número Reynolds associado a cada caudal estudado, foi calculado através da Equação 3:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: Re é o número de Reynolds; ρ é a densidade (g mL⁻¹); v é a velocidade (m s⁻¹); D é o diâmetro (m); μ é a viscosidade (g cm⁻¹ s⁻¹).

De forma a avaliar a influência da concentração de oxigénio dissolvido na redução fotocatalítica de Cr(VI), numa das experiências a solução de Cr(VI) foi borbulhada com azoto de forma a eliminar o oxigénio dissolvido e noutra foi borbulhada com ar de forma a garantir a saturação da solução com O₂.

Nas experiências de reutilização, os monólitos foram retirados do fotoreator e colocados na estufa para secar entre cada ciclo, sendo posteriormente reutilizados no tratamento de soluções novas de Cr(VI). No ensaio com lavagem ácida, uma solução a pH 1,0 foi recirculada no sistema com os monólitos empacotados dentro reator. Na experiência de lavagem prévia, logo após a imobilização do TiO₂, lavou-se os monólitos com água destilada e procedeu-se à secagem dos mesmos, antes da sua primeira utilização.

O fluxo fotónico que entra no sistema de reação fornecido pela lâmpada UVA-Vis (lâmpada de xénon de 1700 W), instalada no interior do simulador de radiação solar (Atlas, modelo SUNTEST XLS+) foi determinado por actinometria com 2-nitrobenzaldeído (2-NB), adaptando o método proposto por Willett e Hites [22]. O gráfico concentração-tempo (CT) foi ajustado a uma cinética de ordem zero, permitindo determinar o fluxo fotónico, F_0 (Einstein s⁻¹), através da Eq. 4:

$$F_0 = -\frac{d[CT]}{dt} \times \frac{1}{\phi} \times V \quad \text{Equação 4}$$

Onde: $d[CT]/dt$ é a constante cinética de ordem zero (mol L⁻¹ s⁻¹); ϕ é o rendimento quântico do 2-NB no comprimento de onda da lâmpada (0,41 a 280-400 nm); V é o volume da solução (L). Em seguida, através da Equação 5, o fluxo fotónico foi convertido em J s⁻¹ (pf):

$$pf = F_0 \times E \times N_A \quad \text{Equação 5}$$

Onde: E é a energia (J), calculada a partir da equação de Plank para $\lambda_x = 350$ nm; N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Note-se que o cálculo do fluxo fotónico depende da fração de luz absorvida pelo actinómetro. No entanto, usando uma concentração elevada do actinómetro e para o comprimento de onda utilizado, este parâmetro pode ser omitido, uma vez que é muito próximo da unidade. O fluxo fotónico determinado foi de $0,44 \text{ J s}^{-1}$.

A energia acumulada por unidade de volume de solução, $Q_{UV,n}$ (kJ L^{-1}), ao longo da reação foi calcular através da Equação 6:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + pf \frac{\Delta t_n}{1000 \times V_t}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad \text{Equação 6}$$

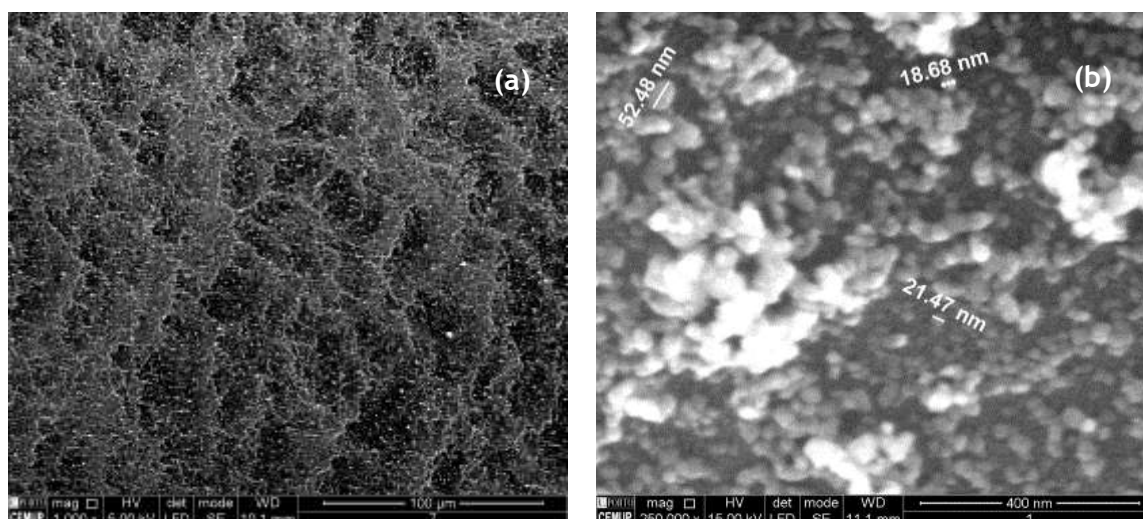
Onde $Q_{UV,n-1}$ é a quantidade de energia acumulada por unidade de volume de solução para a amostra $n-1$ (kJ L^{-1}), Δt é o intervalo de tempo correspondente à amostra n (s), t_n é o tempo correspondente à amostra n (s), t_{n-1} é o tempo correspondente à amostra $n-1$ (s) e V_t é o volume total de solução (L).

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das estruturas monolíticas de acetato celulose

A morfologia da superfície e a composição química das estruturas MAC com e sem TiO₂ - P25 foi analisada por MEV/EDS, antes e após a sua utilização na redução fotocatalítica de Cr(VI), assim como após a sua reutilização durante cinco ciclos. As imagens obtidas por MEV revelaram a presença de superfícies irregulares tanto nas amostras antes (Figura 6 (a) e (b)) e após utilização (Figura 7 (a)), indicando que a estrutura do filme é mantida durante a reação.

Por sua vez, através dos gráficos obtidos por EDX das estruturas MAC sem (Figura 6 (c)) e com TiO₂, antes (Figura 6 (d)) e depois (Figura 7 (b)) da sua utilização, foi possível verificar a presença de átomos de carbono (C) e de oxigénio (O) relacionados com a composição do monólito. Nas estruturas MAC-TiO₂ foi também detetada a presença de titânio (Ti), mesmo após a sua utilização na redução de Cr(VI) (Figura 7 (b)). Da mesma forma, foi possível verificar que, provavelmente, não houve crómio adsorvido na superfície do catalisador durante a reação, uma vez que este elemento não foi detetado. Contudo, mesmo se houvesse algum crómio adsorvido, a quantidade correspondente seria muito pequena, sem causar danos ou bloqueio da superfície do catalisador. Fósforo (P) residual foi detetado em todas as amostras, provavelmente devido à presença de retardadores de chama nos monólitos de acetato de celulose, que são conhecidos por conterem P [23].



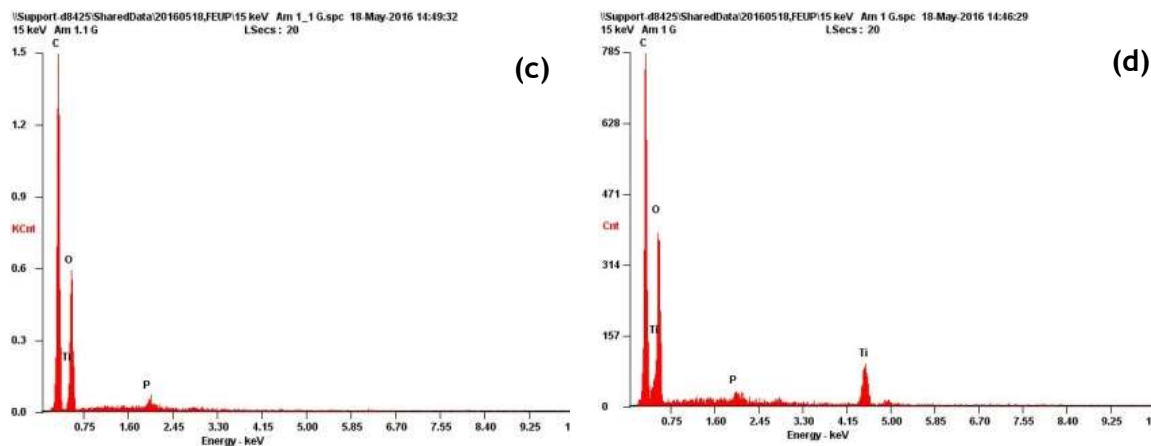


Figura 6 - (a) e (b) imagem MEV da estrutura MAC-TiO₂ antes do uso na redução fotocatalítica de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM); (c) e (d) gráfico EDS da estrutura MAC sem e com TiO₂, respectivamente, antes do uso na redução fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM).

A imagem MEV da estrutura MAC-TiO₂ antes de ser utilizada (Figura 6 (a)) revela também a presença de agregados de partículas de TiO₂. De forma a verificar o tamanho desses agregados, foi realizado uma ampliação de 250 mil vezes (Figura 6 (b)), onde observou-se que as partículas dos agregados apresentam um tamanho médio entre 18 e 52 nm. Estes valores estão de acordo com Lima et al. [24], que reportaram dimensões inferiores a 50 nm para os agregados das partículas de dióxido de titânio.

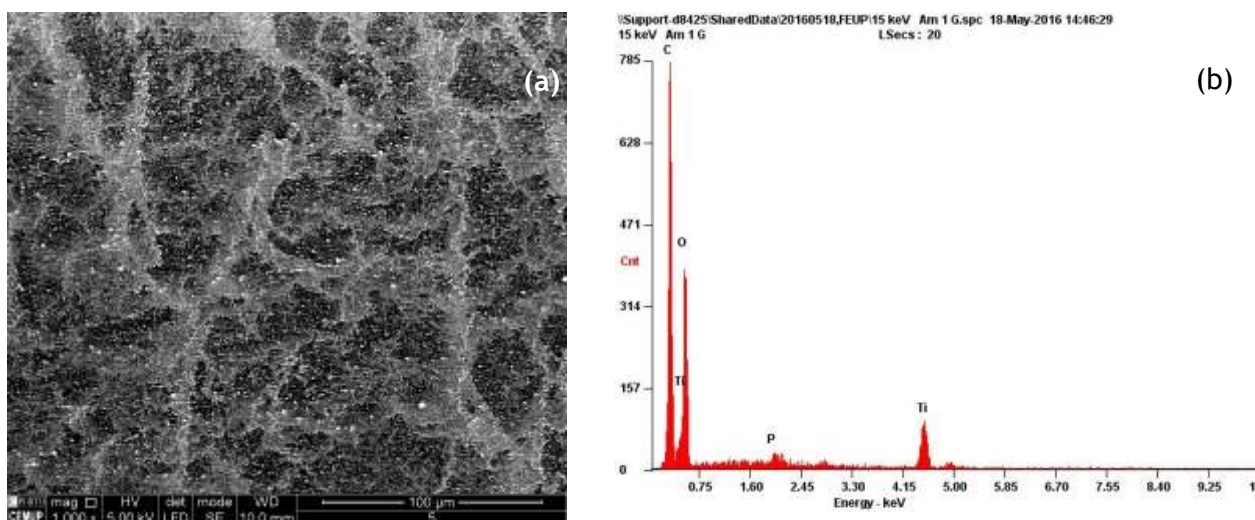


Figura 7 - (a) imagem MEV e (b) gráfico EDS da estrutura MAC-TiO₂ após uso na redução fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM).

Como é possível verificar através da Figura 8 (a e b), mesmo após a quinta reutilização do monólito de acetato na redução de Cr(VI), a superfície do filme permanece inalterada e ainda foi detectado a presença de Ti.

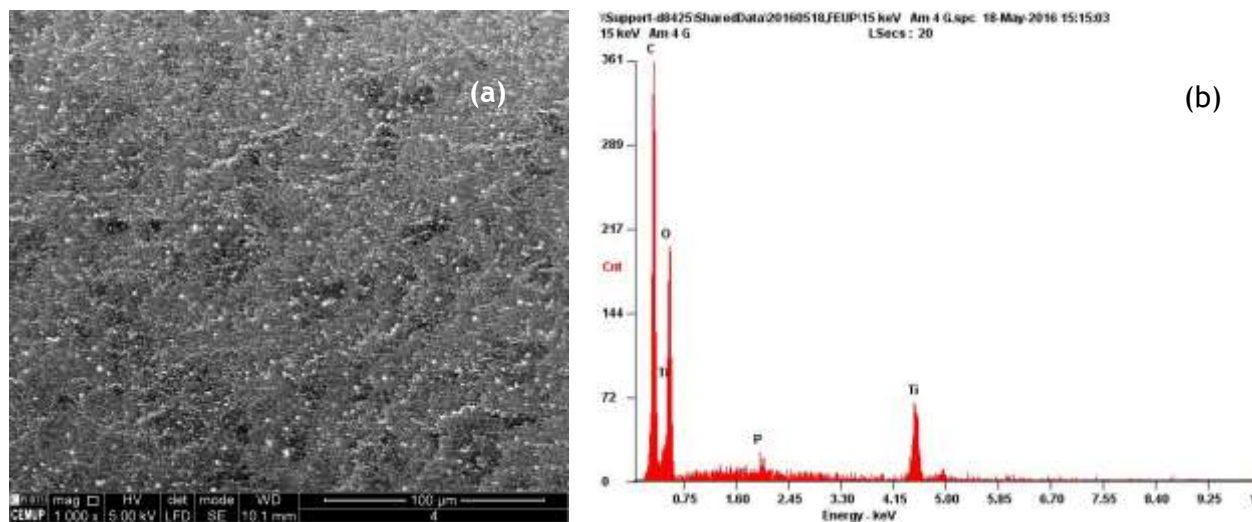


Figura 8 - (a) Imagem MEV e (b) gráfico EDS da estrutura MAC-TiO₂ após utilização em 5 ciclos de redução fotocatalítica de uma solução de Cr(VI) ($[Cr(VI)]_0 = 0,02$ mM).

4.2 Influência da massa de fotocatalisador

O efeito da massa de TiO₂-P25 depositada nas estruturas MAC foi estudado na faixa entre 30 a 60 mg (15 a 30 mg por MAC) na redução fotocatalítica de 0,02 mM de Cr(VI), com uma concentração de 1,2 mM de ácido tartárico (agente sacrificante ou *scavenger*), a um pH de 3,0 e a uma temperatura de 25 °C, usando o fotoreator tubular sob irradiação de luz solar simulada. Pode-se observar na Figura 9 que na ausência de luz ocorre uma redução de Cr(VI) (<10%) devido essencialmente à natureza redutora do ácido tartárico. No entanto, quando a solução de Cr(VI) foi submetida ao sistema TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico com a utilização de 30 mg de TiO₂ observou-se uma redução total do Cr(VI) em 140 minutos. Aumentando a massa de fotocatalisador, entre 40 e 60 mg, a redução total de Cr(VI) (abaixo do limite de detecção do método analítico) ocorreu em aproximadamente 60 minutos (Figura 9).

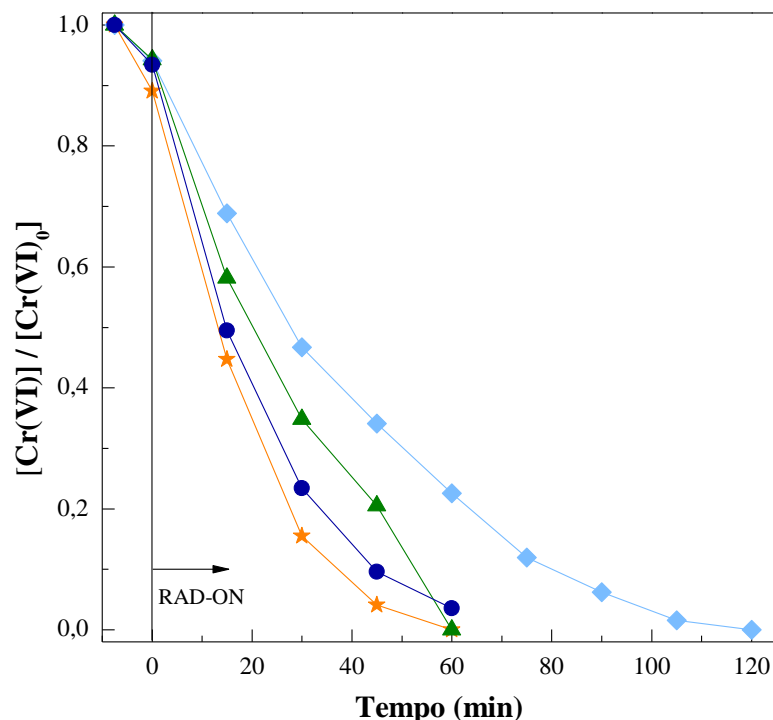


Figura 9 - Influência da massa de TiO₂ na redução fotocatalítica de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) num sistema TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH = 3,0 e temperatura de 25 °C. [ácido tartárico] = 1,2 mM. Massa total de TiO₂ : (♦) 30 mg, (★) 40 mg, (▲) 50 mg, (●) 60 mg.

A cinética da reação de redução fotocatalítica é descrita por uma lei de pseudo-primeira ordem. Para analisar os resultados obtidos recorreu-se a dois parâmetros comumente utilizados nos processos fotocatalíticos: a constante cinética de pseudo-primeira ordem (k) e a eficiência fotônica (ξ). A eficiência fotônica é definida pela Equação 7, assumindo uma iluminação homogênea do reator.

$$\xi = \frac{\text{mmol de espécies de Cr(VI) convertidas}}{\text{mmol de fótons incidentes no reator}}$$

Equação 7

De acordo com os resultados apresentados na Figura 9 e na Tabela 2, é possível verificar que os valores mais elevados da constante cinética da reação ($k = 55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e da eficiência fotônica (2,0 %) foram obtidos na experiência com 40 mg de TiO₂-P25. Para massas de TiO₂-P25 superiores a 40 mg, não houve incremento na velocidade da reação ($r_0 = k \times C_0$). Este resultado foi observado provavelmente porque este sistema foi submetido, maioritariamente, a iluminação frontal (*front-side-illumination*) Figura 10 (a), ou seja, a luz

incidente e o fluxo de fluido ocorrem no mesmo lado do filme de catalisador. Nesse tipo de sistema à medida que a espessura do filme de TiO₂ aumenta, em algum ponto, a luz será completamente absorvida pela camada do catalisador, obtendo-se a velocidade máxima da reação fotocatalítica. Acima desse valor de espessura de filme de TiO₂, a velocidade de reação permanecerá constante, visto que a distância de difusão que os portadores de carga (*charge carrier*) (e^-/h^+) têm de percorrer entre a interface catalisador-líquido permanece constante.

No mecanismo de iluminação posterior (*back-side-illumination*) (Figura 10 (b)), a luz incidente e o fluxo de fluido ocorrem em lados opostos do filme de catalisador. Neste tipo de mecanismo, à medida que a espessura do filme de TiO₂ aumenta, em algum ponto a espessura de penetração da luz será tal que permite que os elétrons e lacuna são gerados muito próximos da interface sólido-líquido. Neste ponto, a velocidade de reação fotocatalítica atingirá o seu valor máximo. Um aumento adicional da espessura do filme de TiO₂ irá traduzir-se numa diminuição da velocidade da reação fotocatalítica, visto que os portadores de carga são gerados longe da interface líquido-catalisador e consequentemente estão mais suscetíveis à sua recombinação [25]. Este comportamento pode ser observado no trabalho descrito por Marinho et al. [26], onde a redução fotocatalítica do Cr(VI) foi estudada num fotoreator com iluminação posterior. Os autores reportaram que a massa ótima de TiO₂ foi de 30 mg e ao aumentar essa massa foi observado uma diminuição na eficiência. Dessa forma, no presente trabalho, a massa de 40 mg de catalisador foi selecionada como massa ótima de TiO₂ (equivalente a uma determinada espessura de filme de TiO₂) para ser utilizada nas experiências seguintes.

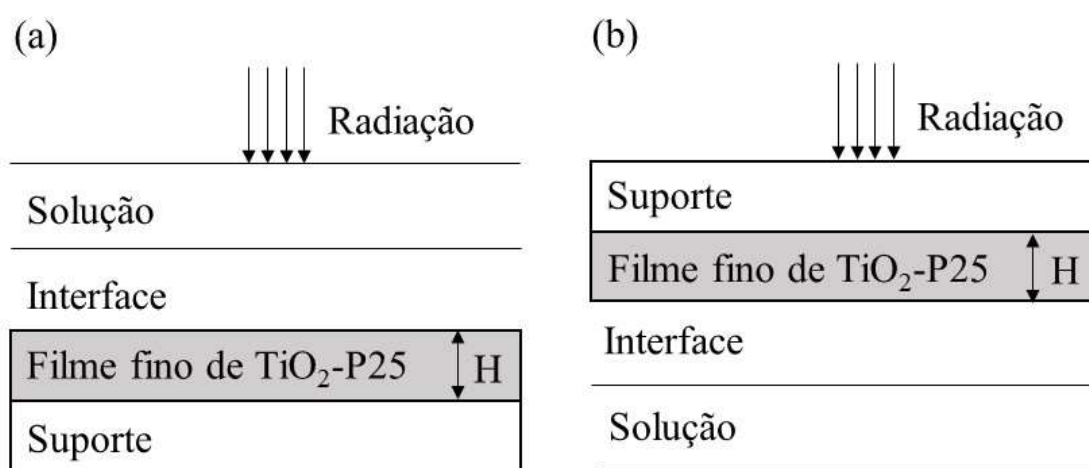


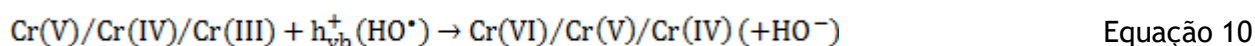
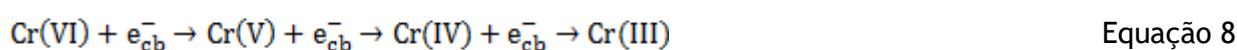
Figura 10 - Esquema do sistema com iluminação frontal (a) e iluminação posterior (b), onde H é a espessura do filme fino de TiO₂-P25.

Tabela 2 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S_r^2) obtidas para as experiências de redução de Cr(VI) com diferentes massas de fotocatalisador.

Massa de TiO ₂ (mg)	[Cr(VI)] ₀ (mM)	[Scavenger] (mM)	pH	T (°C)	$k \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	$S_r^2 \times 10^3$ (mM) ²	$r_0 \times 10^3$ (mmol L ⁻¹ min ⁻¹)	ξ (%)
30	0,02	1,2	3,0	25,0	25 ± 1	0,988	1,5	0,49	0,95
40	0,02	1,2	3,0	25,0	55 ± 4	0,990	0,40	1,0	2,0
50	0,02	1,2	3,0	25,0	36 ± 4	0,973	3,9	0,69	1,3
60	0,02	1,2	3,0	25,0	47 ± 2	0,997	0,50	0,90	1,8

4.3 Influência da concentração do agente sacrificante

O efeito da concentração de ácido tartárico na fotoredução de Cr(VI) foi analisado utilizando 0,02 mM de Cr(VI), estruturas MAC-TiO₂ revestidas com 40 mg de catalisador, pH 3,0 e temperatura de 25 °C, variando a concentração do agente sacrificante de 0,3 a 2,3 mM. A redução fotocatalítica de crômio hexavalente necessita da adição de um agente sacrificante, pois, na ausência deste ocorre um curto-circuito, onde ocorre a contínua redução e reoxidação das espécies de crômio pelos elétrons e radicais hidroxilo, como pode ser observado nas equações 8 e 10 [27, 28]. No entanto, quando presente, o ácido tartárico (espécies D na Equação 11) reage com os radicais hidroxilo formados durante a reação entre as lacunas e a água (Equação 9). Além disso, o agente sacrificante pode, também, suprimir a recombinação elétron/lacuna. Desta forma, a reoxidação do crômio trivalente é evitada ao mesmo tempo que a eficiência da redução de Cr(VI) é significativamente melhorada.



Pode-se observar na Figura 11 que na ausência de luz, um aumento na concentração de ácido tartárico promove uma maior redução de Cr(VI), entre 5 a 10%, devido à natureza redutora do ácido tartárico.

Também é possível inferir, através da Figura 11, que o aumento da concentração de ácido tartárico diminui significativamente o tempo de reação necessário para promover a redução de Cr(VI). Assim, as maiores velocidades de redução do Cr(VI) foram observadas usando concentrações de ácido tartárico entre 1,2 mM e 2,3 mM, condições que permitiram atingir a redução total (abaixo do limite de detecção do método analítico) do Cr(VI) a Cr(III) em 60 min. Como é possível observar na Tabela 3, a constante cinética e a eficiência fotônica mostraram um aumento de 2 vezes (aproximadamente) quando a concentração do ácido tartárico aumentou de 0,3 mM ($k = 24,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $\xi = 0,86\%$) para 1,2 mM ou 2,3 mM ($k = 54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $\xi = 1,8\%$ e $k = 55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $\xi = 1,9\%$, respectivamente).

Na literatura é observado efeitos similares ou ainda, por vezes, é reportado a utilização de concentrações mais elevadas de agentes sacrificantes orgânicos. Cappelletti et al. [29] reportaram como dosagem ótima de agente sacrificante, álcool isopropílico, o valor de 500 mM para a redução fotocatalítica de 0,3 mM de Cr(VI). No caso do presente trabalho, é possível verificar que para as dosagens mais elevadas de ácido tartárico estudadas (1,2, 1,8 e 2,3 mM), a velocidade da reação mantém-se inalterada. Isto pode ser atribuído à saturação da superfície do catalisador TiO₂ na presença de quantidades elevadas de ácido tartárico, dificultando a passagem e a adsorção das moléculas de Cr(VI), ou mesmo bloqueando a superfície do catalisador da recepção de radiação. Este comportamento foi observado em outros sistemas, como na redução fotocatalítica de Cr(VI) por simonkolleite-TiO₂, na presença de metanol ou ácidos húmicos [30].

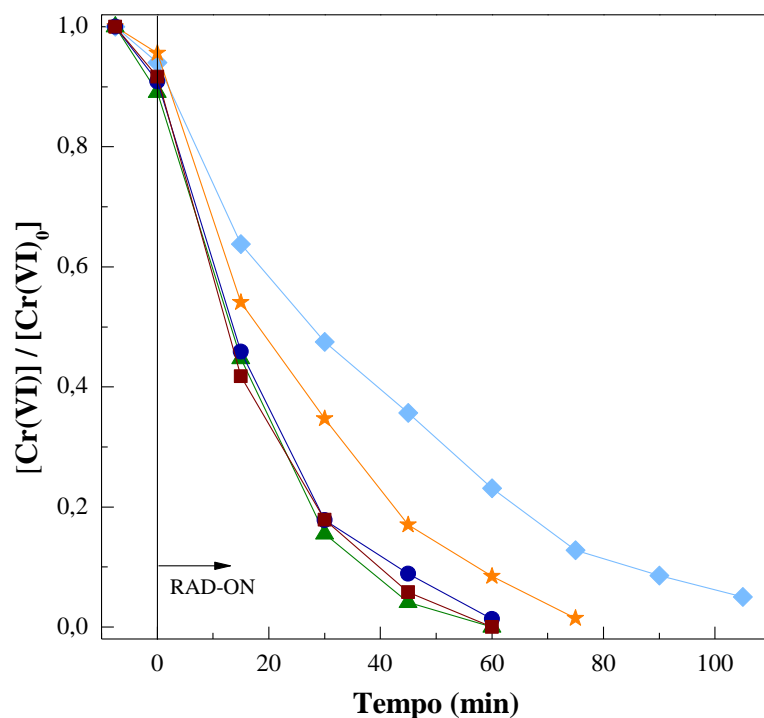


Figura 11 - Influência da concentração de ácido tartárico na redução fotocatalítica de Cr(VI) ($[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,02 \text{ mM}$) num sistema $\text{TiO}_2/\text{UVA-Vis}/\text{ácido tartárico}$ a $\text{pH} = 3,0$ e 25°C num fotoreator tubular. $[\text{Ácido tartárico}] = (\diamond) 0,3 \text{ mM}$, $(\star) 0,6 \text{ mM}$, $(\blacktriangle) 1,2 \text{ mM}$, $(\bullet) 1,8 \text{ mM}$, $(\blacksquare) 2,3 \text{ mM}$; massa de $\text{TiO}_2 = 40 \text{ mg}$.

De acordo com os resultados obtidos, a concentração de $1,2 \text{ mM}$ de ácido tartárico foi escolhida como ótima, a utilizar nas experiências subsequentes. Nesta condição, foram também analisados outros parâmetros durante a reação de redução de Cr(VI), como o consumo do agente sacrificante e a respetiva remoção de carbono orgânico dissolvido (COD)., Através da análise por HPLC, verificou-se que apenas 3% de ácido tartárico é consumido durante toda a reação, sendo que a variação do COD foi também negligenciável durante o tempo correspondente. Ainda que o ácido tartárico remanescente possa ser degradado ao prolongar a reação fotocatalítica ou por um processo biológico subsequente, de forma a evitar o excesso de matéria orgânica no efluente, foi realizada uma outra experiência com uma menor concentração de ácido tartárico, $0,2 \text{ mM}$, correspondendo à concentração consumida na reação anterior. Como esperado, a reação de redução foi mais lenta (135 minutos), obtendo-se um consumo de 35% do ácido tartárico e uma redução de 10% no COD. Estes resultados reforçam a boa aplicabilidade do ácido tartárico na concentração de $1,2 \text{ mM}$, uma vez que desta forma a reação é mais rápida. Por outro lado, embora o tempo total requerido é maior para a redução completa do Cr(VI) com a utilização de uma menor concentração de ácido tartárico, a quantidade de matéria orgânica residual após o tratamento é menor.

Por fim, como a precipitação de crômio trivalente é insignificante nos valores de pH deste trabalho, pH 3,0, e a adsorção de crômio trivalente na superfície do catalisador é baixa, a concentração total de crômio não teve alterações significativas durante toda a reação.

Tabela 3 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S_r^2) nas experiências de redução de Cr(VI) para diferentes concentrações de agente sacrificante.

[Cr(VI)] ₀ (mM)	[Scavenger] (mM)	pH	T (°C)	$k \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	$S_r^2 \times 10^3$ (mM) ²	$r_0 \times 10^3$ (mmol L ⁻¹ min ⁻¹)	ξ (%)
0,02	0,3	3,0	25,0	24,5 ± 0,8	0,994	0,70	0,44	0,86
0,02	0,6	3,0	25,0	38 ± 2	0,994	0,70	0,70	1,4
0,02	1,2	3,0	25,0	54 ± 4	0,990	1,7	0,93	1,8
0,02	1,8	3,0	25,0	51 ± 3	0,995	0,60	0,89	1,7
0,02	2,3	3,0	25,0	55 ± 3	0,997	0,50	0,97	1,9

4.4 Influência do pH da solução

Para compreender as reações de redução do crômio hexavalente é necessário conhecer a sua respetiva especiação em solução. O Cr(VI) existe em diferentes formas iônicas (H₂CrO₄, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ e HCr₂O₇⁻), como é possível verificar na Figura 12, que variam de acordo com o pH da solução e a concentração total de crômio. Dependendo do tipo de espécies de crômio hexavalente presentes na solução, diferente número de elétrões e prótons são necessários para promover a redução total de crômio hexavalente

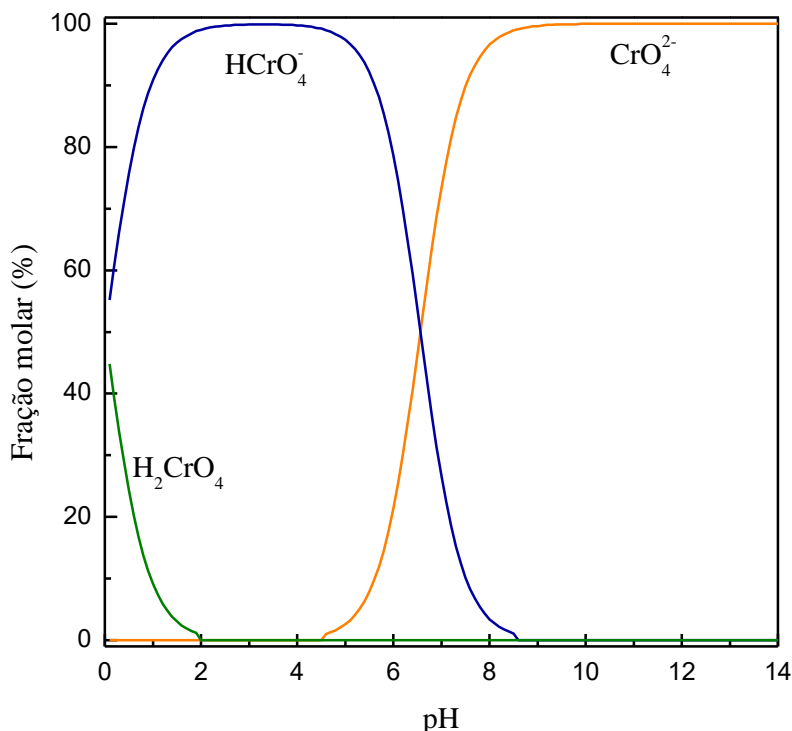
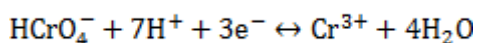


Figura 12 - Gráfico da especiação do crômio hexavalente em função do pH da solução ([Cr(VI)]_T = 0,02 mM; T = 25°C; Força iônica = 0,03 mM).

De acordo com a concentração de crômio hexavalente usada neste trabalho (0,02 mM), a espécie predominante entre os pH 3,0 e 6,0 é HCrO₄⁻, sendo necessário três moles de eletrões e sete moles de protões para haver a redução de uma mole de crômio hexavalente (Equação 12).



Equação 12

Como é possível verificar na Figura 13, a redução fotocatalítica da solução de crômio hexavalente a pH 4,0 foi atingida em 90 minutos. Para valores de pH mais próximos da neutralidade, pH 5,0 e 6,0, a reação não foi completa no tempo estudado, 120 e 180 minutos, respetivamente. Essa diminuição na eficiência de reação com o aumento do pH pode ser explicada por diferentes fenómenos: i) carga superficial da partícula de catalisador; ii) potencial de oxidação redução do par Cr(VI)/Cr(III) e da banda de condução do TiO₂.

O passo limitante da redução fotocatalítica de Cr(VI) é a reação de superfície após a adsorção de Cr(VI) na superfície das partículas de TiO₂. Para valores de pHs ácidos a superfície do catalisador é protonada (TiOH⁺) [31], facilitando a difusão das espécies aniónicas de Cr(VI), HCrO₄⁻, para a superfície do catalisador e, por conseguinte,

incrementando a velocidade de reação de redução de Cr(VI). Para valores de pH alcalino ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$; $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,5$; PCZ - Ponto de Carga Zero), a espécie HCrO_4^- é repelida electrostaticamente pela superfície de TiO₂ carregada negativamente [32, 33]. Para além disso, como a reação de redução consome prótons, a redução de Cr(VI) é favorecida a pHs ácidos. Por outro lado, apesar da reação de Cr(VI) com os eletrões da banda de condução de TiO₂ ser termodinamicamente favorável, o potencial redutor do par Cr(VI)/Cr(III) diminui em 138 mV com o aumento do pH da solução em uma unidade [10, 34]. Da mesma forma, o potencial da banda de condução de TiO₂ varia entre -0,11 V e -0,46 V com a variação do pH de 1 para 7 [35]. Desta forma, a diferença entre os potenciais das espécies de Cr(VI)/Cr(III) e da banda de condução de TiO₂ diminui com o aumento do pH, diminuindo a força diretriz dos eletrões para as espécies de Cr(VI).

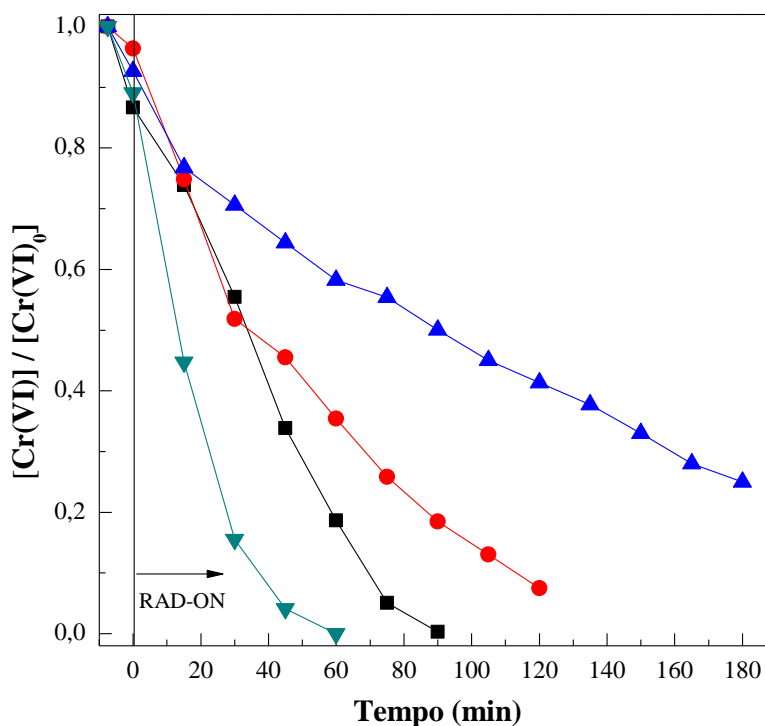


Figura 13 - Influência do pH da solução na redução fotocatalítica de Cr(VI) ($[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,02$ mM) pelo sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a um temperatura de 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; pH = (▼) 3,0, (■) 4,0 (●) 5,0, (▲) 6,0.

Na análise de crómio total, realizada por espectrofotometria de absorção atômica, foi possível verificar que a pH 5,0 e a pH 6,0 o crómio trivalente começa a precipitar, havendo uma redução de crómio total em cerca de 25%. Ainda que a precipitação simultânea do Cr(III) seja uma vantagem, o pH selecionado como ótimo para conduzir os estudos seguintes foi o qual permitiu a obtenção da melhor velocidade de reação, ou seja, pH 3,0.

Tabela 4 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S_r^2) nas experiências de redução de Cr(VI) para os diferentes valores de pH.

[Cr(VI)] ₀ (mM)	[Scavenger] (mM)	pH	T (°C)	$k \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	$S_r^2 \times 10^3$ (mM) ²	$r_o \times 10^3$ (mmol L ⁻¹ min ⁻¹)	ξ (%)
0,02	1,2	3,0	25,0	55 ± 4	0,990	0,40	1,0	2,0
0,02	1,2	4,0	25,0	23 ± 3	0,922	8,4	0,37	0,73
0,02	1,2	5,0	25,0	17.8 ± 0.6	0,992	0,60	0,31	0,61
0,02	1,2	6,0	25,0	7.1 ± 0.2	0,982	0,70	0,12	0,24

4.5 Influência da concentração de oxigénio dissolvido

Nos processos fotocatalíticos, sabe-se que as moléculas de oxigénio dissolvido nas soluções aquosas podem atuar como sequestrador de eletrões, competindo com o Cr(VI) [36]. Desta forma, duas experiências fotocatalíticas adicionais de redução de Cr(VI) foram realizadas: (i) na ausência de oxigénio dissolvido (borbulhamento de N₂); (ii) em excesso de oxigénio dissolvido (borbulhamento de ar).

Como é possível verificar na Figura 14 praticamente não houve influência da ausência ou do excesso de oxigénio dissolvido na solução. Isso pode ser confirmado ao observar a constante cinética e o erro associado (Tabela 6) que mostra diferenças não expressivas. Este resultado está de acordo com os resultados de Wang et al. [37], o qual reporta que a valores de pH ácidos a redução de Cr(VI) não é significativamente influenciada pela presença de oxigénio. Por outro lado, Lin et al. [38] relatou um efeito significativo da concentração de oxigénio dissolvido sobre a redução fotocatalítica de Cr(VI) a pH alcalino (10,0). Na realidade, para pH ácidos, as forças termodinâmicas são semelhantes para as reduções de Cr(VI) e O₂, mas para valores de pH alcalino, a força termodinâmica do O₂ é maior e, consequentemente, há maior competição pelos eletrões fotogerados [36].

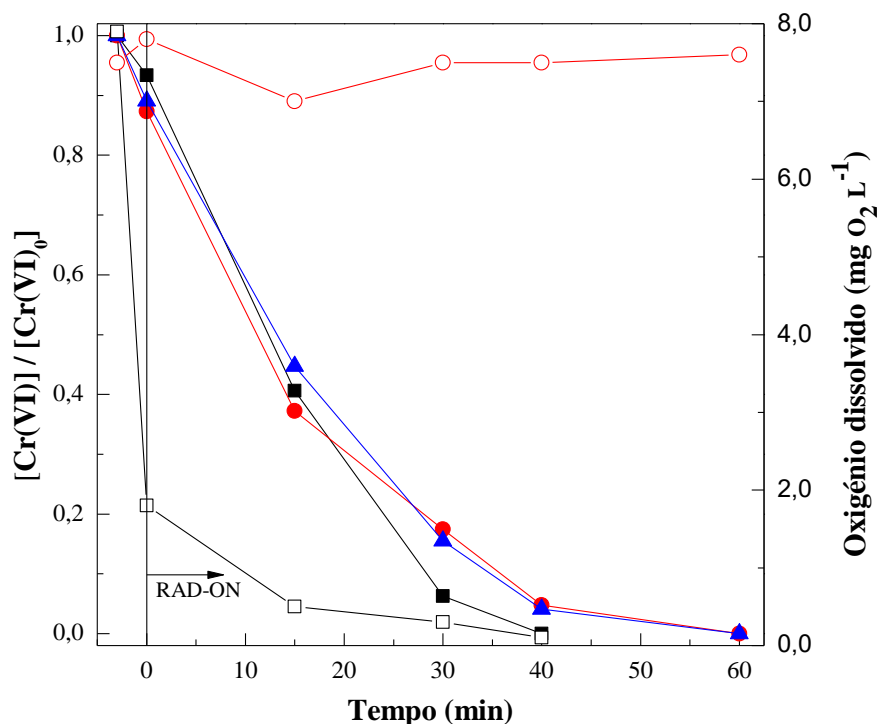


Figura 14 - Influência da concentração de oxigênio dissolvido na redução fotocatalítica de Cr(VI) ($[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,02 \text{ mM}$) pelo sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a uma temperatura de 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25 ; decaimento de Cr(VI): (■) = com borbulhamento de N₂, (●) = com borbulhamento de ar, (▲) sem borbulhamento. Concentração de oxigênio dissolvido: (□) com borbulhamento de N₂, (○) com borbulhamento de ar.

Tabela 5 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) nas experiências de redução de Cr (VI) com presença ou ausência de oxigênio dissolvido.

Experiências	$[\text{Cr(VI)}]_0$ (mM)	[Scavenger] (mM)	pH	T (°C)	$k \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	$S^2_r \times 10^3$ (mM) ²	$r_0 \times 10^3$ (mmol L ⁻¹ min ⁻¹)	ξ (%)
N ₂	0,01	1,2	3,0	25,0	68 ± 9	0,978	4,0	1,2	1,1
O ₂	0,02	1,2	3,0	25,0	59 ± 3	0,995	0,7	0,99	0,86

4.6 Influência da razão volume iluminado/volume total

Um dos parâmetros que, também, afeta a redução fotocatalítica de Cr(VI) é o tempo de residência (τ), o qual está relacionado com o tempo que a solução permanece sob irradiação no sistema de recirculação, sendo calculado através da Equação 13 .

$$\tau = t \frac{V_i}{V_t} \quad \text{Equação 13}$$

Onde: t é tempo de reação (min); V_i é o volume da solução iluminada no interior do reator (0,220 L); V_t é o volume total da solução (L);

Para analisar o efeito do tempo de residência sobre a redução de 0,02 mM de Cr(VI), nas condições otimizadas anteriormente, foram utilizados diferentes volumes de solução total: 0,5, 1,0 e 1,5 L.

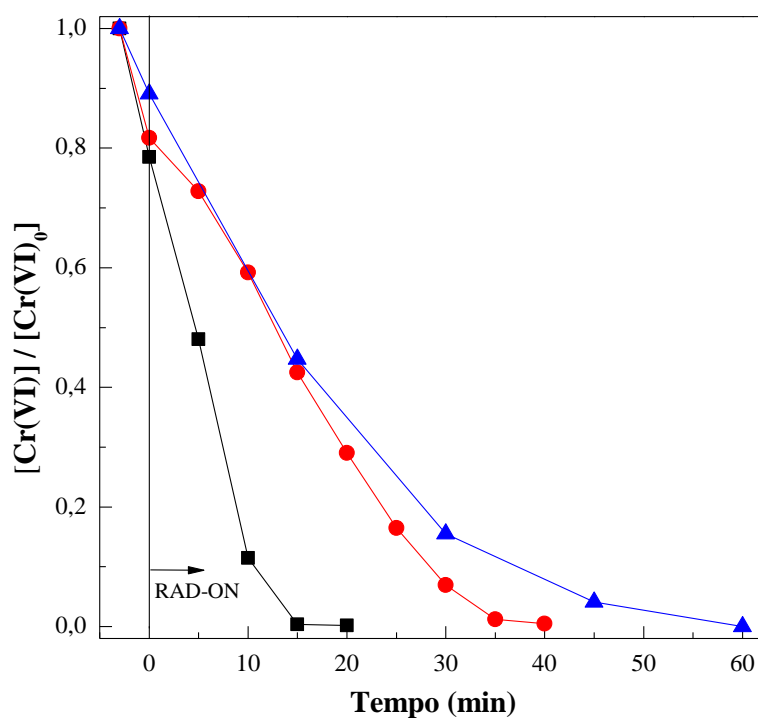


Figura 15 - Influência da razão volume iluminado/volume total na redução fotocatalítica de Cr(VI) utilizando um sistema TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a um pH = 3,0 e uma temperatura de 25 °C; [Cr(VI)]₀ = 0,02 mM; ; [ácido tartárico] = 1,2 mM; massa de TiO₂ = 40 mg; Razão volume irradiado/volume total = (■) 0,544, (●) 0,272, (▲) 0,181.

Como é possível observar na Figura 15, o tempo de reação necessário para eliminar o Cr(VI) diminui com a redução do volume total. Utilizando 1,5 L, razão V_i/V_t de 0,181, a redução de crômio hexavalente ocorreu em aproximadamente 45 min, o que corresponde a ~3 vezes o tempo necessário usando a razão volume iluminado/volume total de 0,544 (~15 minutos).

O tempo de residência iluminado, segundo a Equação 11, para os volumes testados, 0,5, 1,0 e 1,5 L, foi de 8,16, 9,52 e 10,88 minutos, respetivamente. Quando o volume total da solução diminui, a redução total de Cr(VI) é alcançada mais cedo, o que corresponde a valores constantes cinéticas mais elevadas, como é observado na Tabela 7. De facto, uma diminuição de 3 vezes no volume total da solução permitiu um aumento de 3 vezes (aproximadamente) no valor da constante cinética (de 55×10^{-3} para $150 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

No entanto, como esperado, quando os resultados são analisados em termos de energia acumulada as diferenças não são tão significativas (Figura 18), uma vez que a energia acumulada necessária para alcançar a redução total de Cr(VI) leva em conta o volume total da solução em estudo. Estes resultados indicam que a redução de Cr(VI) no período não iluminado (dentro da tubagem e tanque de recirculação) é praticamente desprezável.

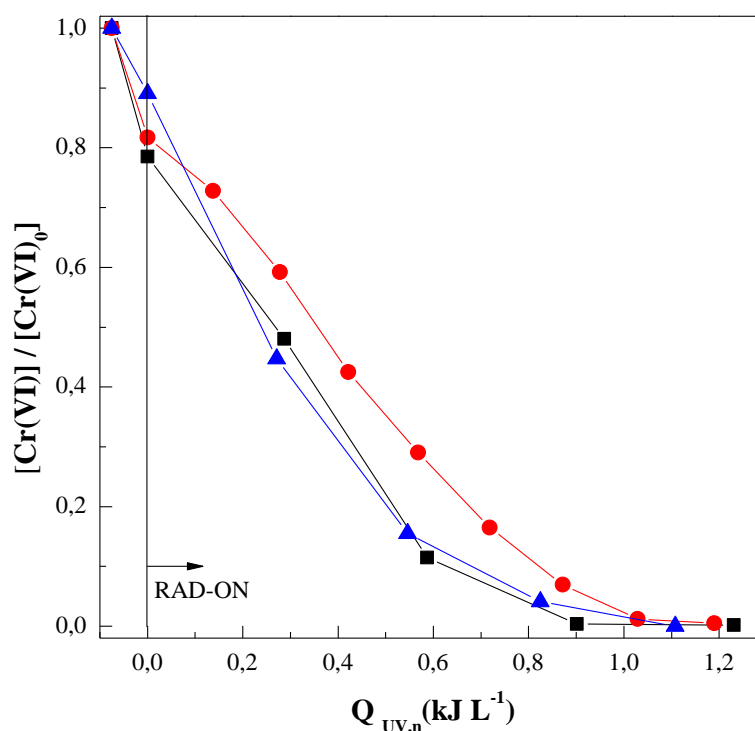


Figura 16 - Redução de Cr(VI) em função da energia acumulada utilizando um sistema TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a um pH = 3,0 e uma temperatura de 25 °C; [Cr(VI)]₀ = 0,02 mM; [ácido tartárico] = 1,2 mM; massa de TiO₂ = 40 mg; Razão volume irradiado/volume total: (■) 0,544, (●) 0,272, (▲) 0,181.

Tabela 6 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S_r^2) nas experiências de redução de Cr(VI) para as diferentes razões volume irradiado vs volume total.

V_i/V_t	[Cr(VI)] ₀ (mM)	[Scavenger] (mM)	pH	T (°C)	$k \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	$S_r^2 \times 10^3$ (mM) ²	$r_o \times 10^3$ (mmol L ⁻¹ min ⁻¹)	ξ (%)
0,544	0,02	1,2	3,0	25,0	150 ± 3	0,951	5,8	2,3	2,0
0,272	0,02	1,2	3,0	25,0	56 ± 7	0,927	7,1	0,89	0,77
0,181	0,02	1,2	3,0	25,0	55 ± 4	0,990	0,4	1,0	0,90

4.7 Reuso do fotocatalisador

Um último aspecto importante a considerar é a possibilidade do dióxido de titânio imobilizado na superfície dos monólitos poder ser reutilizado em ciclos consecutivos de redução de soluções novas de Cr(VI). A reutilização do catalisador numa reação fotocatalítica pode reduzir os custos do tratamento, bem como a geração de resíduos sólidos. Desta forma, as estruturas MAC revestidas com 40 mg de TiO₂-P25 foram reutilizadas por 5 ciclos consecutivos de redução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0.02 mM), na presença de 1,2 mM de ácido tartárico, pH 3,0 e temperatura de 25°C (Figura 15). No final de cada ciclo fotocatalítico, as estruturas CAM foram lavadas com água destilada, secas a 50°C durante 30 min e novamente inseridas dentro do reator tubular.

Na Figura 17 é possível observar que durante os três primeiros ciclos o tempo de reação não sofreu uma diferença significativa. Entretanto, a partir do quarto ciclo houve uma considerável diminuição da eficiência, aumentando o tempo para atingir a redução completa de Cr(VI) (inferior ao limite de detecção do método analítico) a Cr(III) para 120 min e 140 min, no quarto e quinto ciclo, respectivamente.

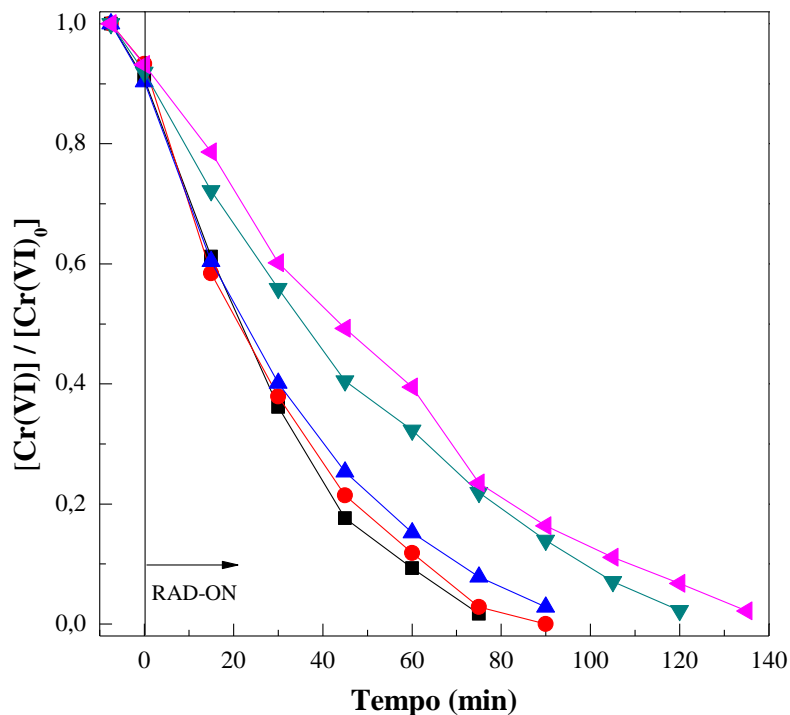


Figura 17 - Influência do reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ($[\text{Cr(VI)}]_0 = 0,02$ mM) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e $T = 25$ °C; $[\text{ácido tartárico}] = 1,2$ mM; 40 mg de TiO₂-P25; número de ciclos= (■) 1, (●) 2, (▲) 3, (▼) 4, (◄) 5.

Na Tabela 8, é possível verificar que as eficiências fotônicas permaneceram praticamente constante ao longo dos primeiros três ciclos consecutivos, assim como as constantes cinéticas ($k = 33 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $\xi = 0.50\%$, $k = 34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $\xi = 0.53\%$, $k = 29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $\xi = 0.44\%$), indicando uma lixiviação negligenciável das nanopartículas de TiO₂ para a solução. Entretanto, nos ciclos seguintes, foi observado uma queda de aproximadamente duas vezes na constante cinética e na eficiência fotônica. De forma similar, Kabra et al. [39], relatou que na utilização de suspensões de TiO₂ o catalisador pode ser usado 2-3 vezes para baixas concentrações de Cr(VI). Uma vez que não foi observado adsorção de Cr(III) na superfície das estruturas MAC-TiO₂, a diminuição da eficiência a partir do quarto ciclo pode estar relacionada com a saturação da superfície do fotocatalisador pelo agente sacrificante ou seus subprodutos. Outra possibilidade pode estar associada à lixiviação parcial do fotocatalisador depois do terceiro ciclo, o que, conseqüentemente, poderia levar à perda de eficiência.

Tabela 7 - Eficiências fotônicas (ξ), constantes cinéticas de primeira-ordem (k), coeficientes de correlação (R^2) e variância residual (S^2_r) nas experiências de redução de Cr (VI) para os vários reusos.

Ciclos	[Cr(VI)] ₀ (mM)	[Scavenger] (mM)	pH	T (°C)	$k \times 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	$S^2_r \times 10^3$ (mM) ²	$r_0 \times 10^3$ (mmol L ⁻¹ min ⁻¹)	ξ (%)
1º	0,02	1,2	3,0	25,0	33 ± 2	0,984	1,9	0,58	0,50
2º	0,02	1,2	3,0	25,0	34 ± 2	0,991	1,0	0,62	0,53
3º	0,02	1,2	3,0	25,0	29 ± 1	0,995	0,5	0,50	0,44
4º	0,02	1,2	3,0	25,0	19.1 ± 0.9	0,984	1,5	0,34	0,29
5º	0,02	1,2	3,0	25,0	17 ± 1	0,972	2,8	0,31	0,26

Na tentativa de melhorar a eficiência da reutilização das estruturas MAC na redução fotocatalítica de Cr(VI), foram feitas algumas experiências adicionais:

1. Lavagem com solução ácida entre reutilizações;

A lavagem ácida do monólito após a sua utilização tinha como objetivo a remoção de todas as espécies adsorvidas na superfície das partículas de TiO₂, tais como Cr(III), ácido tartárico e outros subprodutos gerados na oxidação do ácido tartárico. Nesta experiência (Figura 18) foi observado que a lavagem com uma solução ácida, pH 1, após o uso, não foi uma vantagem para a maximização da vida do monólito pois houve um aumento do tempo da reação fotocatalítica de redução da solução de Cr(VI) ($k = 29 \times 10^{-3}$ e 16×10^{-3} min⁻¹, respectivamente para o primeiro e segundo ciclo). Estes resultados podem ser justificados pela lixiviação das partículas de TiO₂ aderidas na superfície do monólito quando em contato com a solução ácida de lavagem.

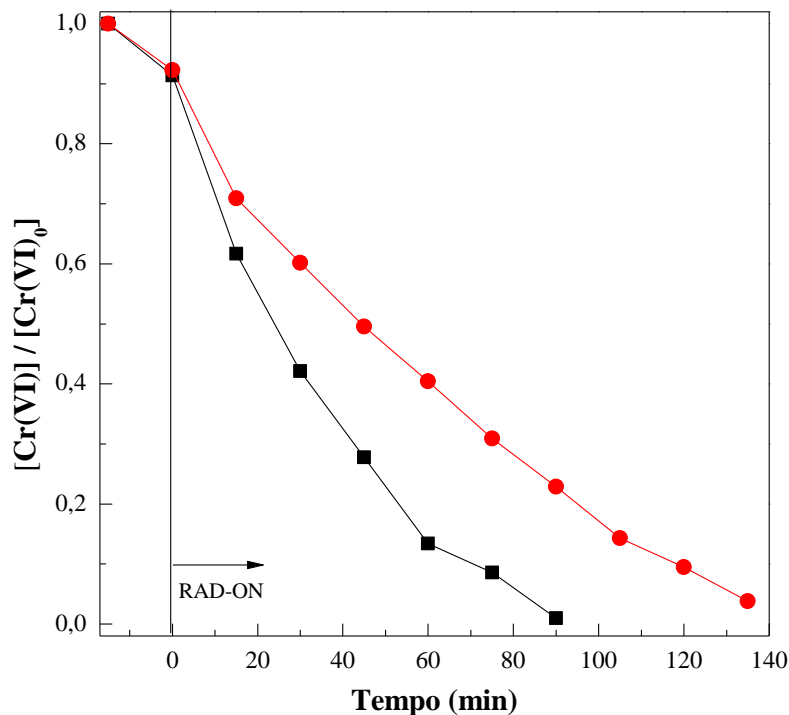


Figura 18 - Influência da lavagem com solução ácida entre reutilizações no estudo do reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e T= 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; número de ciclos = (■) 1, (●) 2.

2. Caudal de recirculação;

Pode-se observar na Figura 19 que um aumento no caudal de recirculação de 800 para 1245 mL min⁻¹ promoveu um incremento considerável na velocidade de reação de redução de Cr(VI). O regime hidrodinâmico dentro do fotoreator é similar (intermédio), com valores de Reynolds de 2540 e 3950, usando os caudais de recirculação de 800 e 1245 mL min⁻¹. No entanto, o aumento no grau de mistura dentro do reator, promove um melhor contato entre a solução e a superfície do catalisador, melhorando a transferência de massa das espécies de Cr(VI) e ácido tartárico para a superfície do catalisador. Um incremento no caudal de recirculação promove maiores velocidades do líquido na superfície do catalisador, podendo levar a um maior desprendimento do catalisador da superfície dos monólitos. No entanto, comparando a Figura 19 com a Figura 17, a velocidade de redução de Cr(VI) nos diferentes ciclos é sempre superior usando o maior caudal de recirculação.

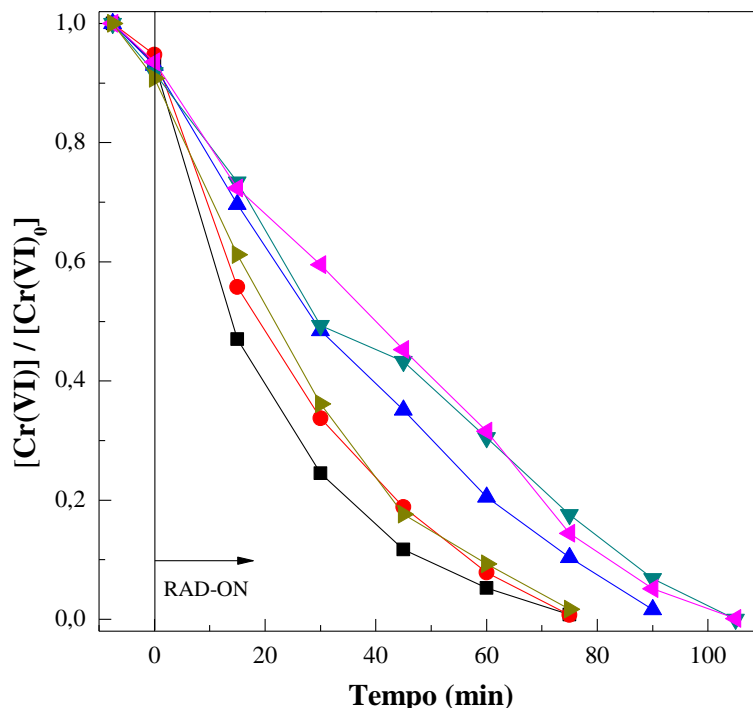


Figura 19 - Influência do caudal de recirculação no reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ($[Cr(VI)]_0 = 0,02 \text{ mM}$) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; número de ciclos (caudal 1245 mL min^{-1}) = (■) 1, (●) 2, (▲) 3, (▼) 4, (◆) 5. Número de ciclos (caudal 800 mL min^{-1}) = (▲) 1.

3. Lavagem do monólito antes de utilizar;

Nestas experiências, após o processo padrão de imobilização de TiO₂-P25, as estruturas MAC foram lavadas com água destilada em abundância e colocadas na estufa a secar durante 24 h, e posteriormente empacotados no fotoreator tubular. Como pode ser observado na Figura 20, comparando com os resultados anteriores de reuso, praticamente não houve diferença na redução de Cr(VI) ao adotar-se este procedimento de lavagem prévia. Se a eficiência fosse menor, usando os monólitos lavados, isso significaria que uma parte do catalisador não estava bem aderida ao suporte, sendo removida neste processo de lavagem.

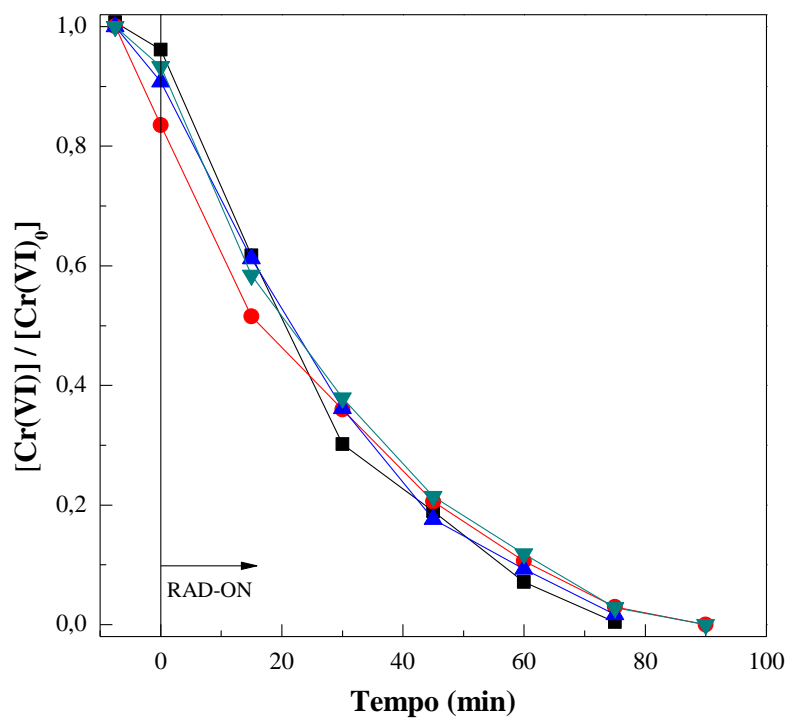


Figura 20 - Influência da lavagem do monólito antes de utilizar no estudo do reuso das estruturas CAM-TiO₂ na redução de Cr(VI) ([Cr(VI)]₀ = 0,02 mM) no sistema CAM-TiO₂/UVA-Vis/ácido tartárico a pH 3,0 e T= 25 °C; [ácido tartárico] = 1,2 mM; 40 mg de TiO₂-P25; (■) 1, (●) 2. Número de ciclos (sem lavagem prévia)= (▲) 1, (▼) 2.

5 Conclusão

A redução fotocatalítica de crômio hexavalente foi atingida com sucesso utilizando estruturas monolíticas de acetato de celulose transparentes revestidas com um filme fino de TiO₂-P25 na presença de ácido tartárico. A cinética da reação e a eficiência fotônica provaram depender da quantidade de TiO₂ depositada sobre as estruturas MAC: os melhores resultados foram obtidos com uma massa de 40 mg, valor a partir do qual ambos parâmetros permanecem praticamente constantes. As estruturas MAC proporcionaram uma elevada área de superfície de catalisador iluminado por unidade de volume no interior do reator de 212 m² m⁻³. Verificou-se uma reatividade fotocatalítica de 0,09 mmol_{Cr(VI)} m⁻³ volume iluminado s⁻¹, correspondente a 191 mmol_{Cr(VI)} m⁻³ volume iluminado kJ⁻¹.

Valores de pHs ácidos favorecem a reação de redução fotocatalítica de Cr(VI). O incremento da concentração de ácido tartárico aumentou significativamente a velocidade de remoção do Cr(VI), sendo o valor ótimo encontrado de 1,2 mM. A redução fotocatalítica de Cr(VI) em meio ácido não foi afetada pela presença de oxigênio dissolvido em solução. Finalmente, as estruturas MAC-TiO₂ P25, utilizando um método simples de deposição (*dip-coating*), mostraram uma estabilidade catalítica eficaz durante os 3 primeiros ciclos na redução de soluções de Cr(VI).

Referências

- [1] L. Yang, Y. Xiao, S. Liu, Y. Li, Q. Cai, S. Luo, *et al.*, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) on WO₃ doped long TiO₂ nanotube arrays in the presence of citric acid," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 94, pp. 142-149, 2010.
- [2] Q. Wu, J. Zhao, G. Qin, C. Wang, X. Tong, and S. Xue, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 142-143, pp. 142-148, 2013.
- [3] *Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto.*
- [4] J. A. Stanley, K. K. Sivakumar, T. K. Nithy, J. A. Arosh, P. B. Hoyer, R. C. Burghardt, *et al.*, "Postnatal exposure to chromium through mother's milk accelerates follicular atresia in F1 offspring through increased oxidative stress and depletion of antioxidant enzymes," *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 61, pp. 179-196, 2013.
- [5] *GUIDELINES FOR DRINKING-WATER QUALITY.*
- [6] L. Perazolli, L. Nunez, M. R. A. r. d. Silva, G. F. Pegler, A. G. C. Costalonga, R. Gimenes, *et al.*, "TiO₂/CuO Films Obtained by Citrate Precursor Method for Photocatalytic Application," *Materials Sciences and Applications*, vol. Vol.02No.06, p. 8, 2011.
- [7] M. I. Litter, "Treatment of Chromium, Mercury, Lead, Uranium, and Arsenic in Water by Heterogeneous Photocatalysis," in *Advances in Chemical Engineering*. vol. Volume 36, I. d. L. Hugo and R. Benito Serrano, Eds., ed: Academic Press, 2009, pp. 37-67.
- [8] F. Teran, "Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes de indústria de processamento de couro," *Revista de Monografias Ambientais - REMOA/ UFSM*, vol. 14, 2014.
- [9] F. A. d. Santos, M. J. R. Pires, and M. Cantelli, "Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*," *Rem: Revista Escola de Minas*, vol. 64, pp. 499-504, 2011.
- [10] M. I. Litter, "Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 23, pp. 89-114, 1999.
- [11] A. M. A. Pintor, "Tratamento de Águas Residuais da Indústria Corticeira por Processos Combinados Foto-Fenton Solar/Oxidação Biológica," Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.
- [12] C. P. Huang, C. Dong, and Z. Tang, "1993 Symposium on emerging technologies Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment," *Waste Management*, vol. 13, pp. 361-377, 1993.

- [13] A. R. d. S. Pereira, "Preparação e estudo da atividade fotocatalítica de titânia pura e dopada," Engenharia do Ambiente, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2013.
- [14] A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Enhanced photoreduction of Cr(VI) using ZnS(en)0.5 hybrid semiconductor," *Catalysis Communications*, vol. 19, pp. 51-55, 2012.
- [15] D. Robert and S. Malato, "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification," *Science of The Total Environment*, vol. 291, pp. 85-97, 2002.
- [16] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai, and S. Pongpom, "Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, pp. 352-358, 2005.
- [17] L. X. Pinho, J. Azevedo, S. M. Miranda, J. Ângelo, A. Mendes, V. J. P. Vilar, *et al.*, "Oxidation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO₂ coated supports," *Chemical Engineering Journal*, vol. 266, pp. 100-111, 2015.
- [18] C. J. Brinker, "Dip Coating," in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, Eds., ed Vienna: Springer Vienna, 2013, pp. 233-261.
- [19] A. I. Cardona, R. Candal, B. Sánchez, P. Ávila, and M. Rebollar, "TiO₂ on magnesium silicate monolith: effects of different preparation techniques on the photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons," *Energy*, vol. 29, pp. 845-852, 2004.
- [20] G. S. Shephard, S. Stockenström, D. de Villiers, W. J. Engelbrecht, and G. F. S. Wessels, "Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst," *Water Research*, vol. 36, pp. 140-146, 2002.
- [21] R. A. R. Monteiro, S. M. Miranda, C. Rodrigues-Silva, J. L. Faria, A. M. T. Silva, R. A. R. Boaventura, *et al.*, "Gas phase oxidation of n-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 165, pp. 306-315, 2015.
- [22] K. L. Willett and R. A. Hites, "Chemical Actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure Lamp Intensity in Photochemical Experiments," *Journal of Chemical Education*, vol. 77, p. 900, 2000.
- [23] F. V. S. Lopes, S. M. Miranda, R. A. R. Monteiro, S. D. S. Martins, A. M. T. Silva, J. L. Faria, *et al.*, "Perchloroethylene gas-phase degradation over titania-coated transparent monoliths," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 140-141, pp. 444-456, 2013.

- [24] M. J. Lima, C. G. Silva, A. M. T. Silva, J. C. B. Lopes, M. M. Dias, and J. L. Faria, "Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor," *Chemical Engineering Journal*.
- [25] D. Chen, F. Li, and A. K. Ray, "External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation," *Catalysis Today*, vol. 66, pp. 475-485, 2001.
- [26] B. A. Marinho, R. Djellabi, R. O. Cristóvão, J. M. Loureiro, R. A. R. Boaventura, M. M. Dias, *et al.*, "Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light," *Chemical Engineering Journal*.
- [27] J. M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M. A. Grela, and M. I. Litter, "Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO₂ particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 71, pp. 101-107, 2007.
- [28] J. J. Testa, M. A. Grela, and M. I. Litter, "Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂ Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(V) Species," *Environmental Science & Technology*, vol. 38, pp. 1589-1594, 2004.
- [29] G. Cappelletti, C. L. Bianchi, and S. Ardizzone, "Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI): The role of the different TiO₂ polymorphs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 78, pp. 193-201, 2008.
- [30] J.-K. Yang and S.-M. Lee, "Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis," *Chemosphere*, vol. 63, pp. 1677-1684, 2006.
- [31] S. M. Abdel Moniem, M. E. M. Ali, T. A. Gad-Allah, A. S. G. Khalil, M. Ulbricht, M. F. El-Shahat, *et al.*, "Detoxification of hexavalent chromium in wastewater containing organic substances using simonkolleite-TiO₂ photocatalyst," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 95, pp. 247-254, 2015.
- [32] A. Khan, N. A. Mir, M. Faisal, and M. Muneer, "Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Two Herbicide Derivatives Chloridazon and Metribuzin in Aqueous Suspensions," *International Journal of Chemical Engineering*, 2012.
- [33] M. Hasmath Farzana and S. Meenakshi, "Photocatalytic aptitude of titanium dioxide impregnated chitosan beads for the reduction of Cr(VI)," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 72, pp. 1265-1271, 2015.
- [34] F. V. Hackbarth, D. Maass, A. A. U. de Souza, V. J. P. Vilar, and S. M. A. G. U. de Souza, "Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 290, pp. 477-489, 2016.

- [35] T. Aarthi and G. Madras, "Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO₂," *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 630-634, 2008.
- [36] Y. Ku and I.-L. Jung, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide," *Water Research*, vol. 35, pp. 135-142, 2001.
- [37] X. Wang, S. O. Pehkonen, and A. K. Ray, "Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 1665-1672, 2004.
- [38] W. Y. Lin, C. Wei, and K. Rajeshwar, "PHOTOCATALYTIC REDUCTION AND IMMOBILIZATION OF HEXAVALENT CHROMIUM AT TITANIUM-DIOXIDE IN AQUEOUS BASIC-MEDIA," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 2477-2482, 1993.
- [39] K. Kabra, R. Chaudhary, and R. L. Sawhney, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous titania suspensions exposed to concentrated solar radiation," *International Journal of Sustainable Energy*, vol. 26, pp. 195-207, 2007.